

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA INTRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS SOBRE LA
MICROESTRUCTURA DE MATRICES ENDURECIDAS BASE CEMENTO
PORTLAND**

Por

Ing. Gildardo Javier Ziga Carbarín

**Como requisito parcial para obtener el grado de
Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción**

Director de tesis:

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

Co-director de tesis:

Dr. Arquímedes Cruz López

Dr. Héctor Herrera Hernández

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, diciembre de 2015

Resumen

Fecha de Graduación: Diciembre de 2015

Tesista: Ing. Gildardo Javier Ziga Carbarín

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: Efecto de la introducción de nanopartículas sobre la microestructura de matrices endurecidas base cemento portland.

Número de páginas: 143	Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales de Construcción.
------------------------	---

Área de estudio: Ingeniería Civil

Propósito y método del estudio: evaluar los efectos microestructurales generadas por la inyección de nanopartículas base silicio (NBS) hacia el interior de matrices endurecidas base cemento Portland. Para este propósito se sintetizaron NBS amorfas por el método sol-gel, con tamaños menores que 25 nm. Se fabricaron morteros cilíndricos (50 mm Ø por 50 mm de largo), con un consumo de cemento (CPO-40) de 300 kg/m³, una relación a/c de 0.65 y una relación de cemento/agregado 1:2.75, curados durante 28 días. Inmediatamente después del curado se les dio un tratamiento electrocinético, que consistió en inyectar una solución de NBS al 0.1% mediante la aplicación de un campo eléctrico de 20 VDC por 4h. Al finalizar el tratamiento, los especímenes fueron cortados transversalmente, en 3 rodajas de 50 mm Ø por 16 mm de largo y puestos en inmersión en agua, siendo monitoreados constantemente durante 60 días, mediante EIS para obtener su resistividad eléctrica, como un parámetro que se asocia con la porosidad. Se evaluaron los cambios microestructurales mediante SEM y porosimetría por fisisorción de N₂. A los 45 días de haber sido aplicado el tratamiento se sometieron especímenes a ensayos de carbonatación acelerada durante 7 días y se obtuvo la absorción capilar al agua. Con la finalidad de corroborar que los cambios microestructurales provocados por las NBS son benéficos

Contribuciones y conclusiones: la evolución microestructural asociada por la inyección de NBS, hacia el interior de matrices cementantes en estado endurecido mejora el efecto barrera de los especímenes tratados ante el paso de agentes agresivos. Debido a que el bloqueo de poros formados por las nanopartículas disminuye el avance de la corrosión y la sortividad. Abriendo la posibilidad de que, en un futuro muy próximo, sea una posible aplicación in-situ para la prevención del deterioro prematuro de las estructuras de concreto.

FIRMA DEL ASESOR: _____

ÍNDICE DE CONTENIDO

NOMENCLATURAS Y ABREVIATURAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vi
DEDICATORIA	vii
AGRADECIMIENTOS	viii
Introducción	2
Justificación	8
Hipótesis	10
Objetivo General	10
Objetivos específicos	10
Capítulo 1. Generalidades	
1.1 Concreto hidráulico	14
1.2 La Nanotecnología	27
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Durabilidad de las estructuras de concreto	37
2.2 Adición de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido	41
2.3 Caracterización de matrices cementantes	50
Capítulo 3. Desarrollo experimental	
3.1 Esquema de etapas del desarrollo experimental	71
3.2 Síntesis de Nanopartículas base Silicio	73
3.3 Fabricación de morteros	76
3.4 Tratamiento electrocinético con NBS	78
3.5 Técnicas de caracterización	80
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados	
4.1 Caracterización fisicoquímica de las NBS	93
4.2 Caracterización de morteros	95
Conclusiones	127
Recomendaciones	132
Bibliografía	133

NOMENCLATURAS Y ABREVIATURAS

AC	Corriente alterna
BEI	Electrones electrodispersados
C	Capacitancias
CA	Caminos aislados
Ca/Si	Relación calcio/silicio
CC	Caminos continuos
CD	Caminos discontinuos
CH	Hidróxido de calcio
C-S-H	Silicatos de calcio hidratados
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía dispersiva de electrones
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
F	Faradios
ITZ	Zona de transición interfacial
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
L	Inductancias
MC	Matriz cementante
MZ1	Muestra tratada con aplicación de voltaje, con nanopartículas, zona 1
MZ2	Muestra tratada con aplicación de voltaje, con nanopartículas, zona 2
MZ3	Muestra tratada con aplicación de voltaje, con nanopartículas, zona 3
NBS	Nanopartículas base silicio
Q	Elemento de fase constante
R	Resistencias
RZ1	Muestra de referencia con aplicación de voltaje, sin nanopartículas, zona 1
RZ2	Muestra de referencia con aplicación de voltaje sin nanopartículas, zona 2
RZ3	Muestra de referencia con aplicación de voltaje, sin nanopartículas, zona 3
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetóxido de silicio
VDC	Voltaje de corriente directa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tetraedro modificado de ciencia e ingeniería de los materiales (Askeland 2004).....	6
Figura 2. Rangos dimensionales de diferentes fases sólidas y poros en una matriz cementante (Mehta 2006)	17
Figura 3. Métodos de ampliación de vida de servicio de estructuras de concreto. (Oladis 1997)	26
Figura 4. Tamaño de partículas y área superficial específica de los materiales en el concreto (Sobolev 2005)	32
Figura 5. Diagrama modificado de las causas de deterioro de las estructuras de concreto reforzado. (Bertolini, 2013).....	38
Figura 6. Modelo de Tutti del tiempo de vida útil de una estructura. (Tutti, 1982)	39
Figura 7. Arreglo para movimiento de las nanopartículas al interior de una matriz cementante en estado endurecido, aplicando un campo eléctrico. (Fajardo, 2015).....	42
Figura 8. Esquema de la posible reacción de la nanopartícula dentro de la red de poros y su reacción química con hidróxido de calcio para formar el efecto barrera ante el paso de los agentes agresivos. (Cruz-Moreno, 2014)	42
Figura 9. Concepto de transporte de nanopartículas en los poros capilares y el circuito de tratamiento electrocinético. (Cardenas, 2002; 2006; 2010 y 2011) .	43
Figura 10. Difracción de rayos X, de la nanopartícula mezclada con una solución de poro simulada. (Cardenas, 2006)	44
Figura 11 Diagrama general de la configuración de la celda de migración. (Fernández, 2011)	45
Figura 12. Nanopartícula utilizada por Kupwade-Patil et al. (Kupwade-Patil, 2013).....	46
Figura 13. Representación esquemática de la microestructura de un concreto (Lizarazo-Marriaga, 2014).....	53
Figura 14. Circuito eléctrico equivalente usado para el análisis de EIS (Song, 2000).....	54
Figura 15. Diagrama de Nyquist típico para un concreto o mortero.....	54
Figura 16. Diagrama de Nyquist	59
Figura 17. Penetración de agua por absorción capilar, para diferentes tipos de cementantes, para una relación agua/cementante constante de 0.45.....	63
Figura 18. Determinación del tipo de poro en mortero de referencia y tratados con nanopartículas. (Fajardo, 2015)	66
Figura 19. Isotermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con nanopartículas. (Fajardo, 2015)	66
Figura 20. Micrografías A) mortero de referencia vs B) mortero tratados con nanopartículas mostrando una densificación de la MC. (Cardenas, 2010).....	68
Figura 21. Imagen de SEM y análisis puntual de EDS de cristales formados por la nanopartícula dentro de la matriz cementante. (Fajardo, 2015).....	69

Figura 22. Esquema de etapas del desarrollo experimental.	72
Figura 23. Representación esquemática del proceso sol-gel. (Buckley, 1994).	73
Figura 24. Las diferentes etapas del método de sol-gel durante la síntesis de nanopartículas base silicio a 70°C.	75
Figura 25. a) Esquema de inyección de la NBS mediante un campo eléctrico y b) corte de especímenes	79
Figura 26. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción. (Callister 2001)	81
Figura 27. Esquema especímenes cortados justo después del tratamiento electrocinético.	83
Figura 28. Arreglo experimental de 3 electrodos para monitoreo por EIS.	84
Figura 29. Arreglo experimental de sortividad.....	87
Figura 30. a) Recubrimiento de morteros con pintura epóxica y b) corte después de exposición a carbonatación acelerada y aplicación de fenolftaleína.....	88
Figura 31. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.....	89
Figura 32. La generación de señales en el microscopio electrónico de barrido (Scrivener, 2004)	91
Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de NBS, preparada por el método de sol-gel y secada a 110°C.	93
Figura 34. Microscopía Electrónica de Transmisión de las NBS preparadas por el método de sol-gel y secada a 110°C. a) y b) 50 nm, c) 20 nm y d) porcentajes NBS con respecto al tamaño.	94
Figura 35. Evolución de la resistividad eléctrica de morteros durante el tiempo de inmersión en agua.	96
Figura 36. Esquema del posible movimiento y bloqueo de poros de las NBS. ..	98
Figura 37. Imágenes del avance de la carbonatación para las diferentes zonas evidenciados por el indicador de fenolftaleína. a) Muestras de referencias vs b) muestras tratadas con NBS.	102
Figura 38. Penetración al agua por absorción capilar para los especímenes de referencia y los tratados con NBS en la ZONA 1.	104
Figura 39. Porosimetría por fisisorción de nitrógeno en Zona 1 a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) referencia vs tratada con NBS a 60 días.	106
Figura 40. Isothermas de adsorción. a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) Inset, referencia vs tratada con NBS, a 60 días.	107
Figura 41. Esquema comparativo de poros capilares, sin y con tratamiento electrocinético con NBS.....	108
Figura 42. Diagramas de Nyquist DÍA 1. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.	111
Figura 43. Diagramas de Nyquist DÍA 18. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.	111
Figura 44. Diagramas de Nyquist DÍA 21. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.	112
Figura 45. Diagramas de Nyquist DÍA 28. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.	112

Figura 46. Diagramas de Nyquist DÍA 40. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.	113
Figura 47. Diagramas de Nyquist DÍA 60. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.	113
Figura 48. Diagrama de BODE Día 60. Referencia vs Tratadas con NBS.....	114
Figura 49. Ajuste de datos experimentales mediante un software comercial para Zona 1. a) Referencias y b) Tratadas con NBS.	115
Figura 50. Circuito correspondiente a las muestras de referencia.	116
Figura 51. Circuito eléctrico equivalente para la muestra con NBS.	118
Figura 52. Esquema de circuito eléctrico y su correspondencia con los cambios microestructurales en los especímenes tratados con NBS.	119
Figura 53. Imagen SEM D0. Mortero antes de someterlo a la aplicación con campo eléctrico y la solución con nanopartículas.	120
Figura 54. Imagen SEM D1. Morteros inmediatamente después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.	121
Figura 55. Imagen SEM D14. Morteros al día 14 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.	122
Figura 56. Imagen SEM D28. Morteros al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.	123
Figura 57. a) Referencia 28 días y b) Imágenes de cristales encontrados al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico, en especímenes tratados con NBS.	124
Figura 58. a), b), c) y d) Cristales encontrados a los 28 días en muestras tratadas con NBS. E) Análisis por espectroscopia dispersiva de electrones. .	125
Figura 59. Imagen SEM D60. Morteros al día 60 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.	126

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de poros en una matriz cementante (Young 1997)	18
Tabla 2 Algunos métodos de síntesis de nanopartículas (Rao 2006)	29
Tabla 3. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel (Van Helden, 1981, Brinker, 1982, Li, 2000, Wilson, 2002, Cushing, 2004)	31
Tabla 4 Rangos de resistividad relacionados con el riesgo de corrosión.	61
Tabla 5. Porporcionamiento de morteros fabricados con relación a/c= 0.65	77
Tabla 6. Profundidades de carbonatación de las muestras de referencia Vs las tratadas con NBS.	101
Tabla 7. Tasas de absorción para las muestras de referencia y las tratadas con NBS para la ZONA 1	105
Tabla 8. Tabla de capacitancias para las muestras referencia vs las tratadas	117

DEDICATORIA

¡Para Fátima y Jesús Ziga, ustedes son lo mejor que me ha pasado en mi vida, los quiero muchísimo...!!!

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACYT por el financiamiento otorgado por las becas PNPC y Beca Mixta para movilidad nacional (estancia de investigación en la Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM CU Valle de México). Así mismo al PROVERICYT, PAICYT y SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a los proyectos IT573-10, IT720-11 y CB-2012-01/177839.

A mis asesores Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel, Dr. Arquímedes Cruz López y al Dr. Héctor Herrera Hernández (UAEM), por su tiempo y observaciones realizadas para la culminación de este proyecto de investigación.

A todo el personal de los laboratorios y biblioteca del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL, especialmente al Sr. Gumaro Tovar, al M.C. Daniel López Serna y la Sra. María de Jesús el apoyo brindado.

A mis compañeros de generación Loth Rodríguez, Daniel Gálvez, Francisco Anguiano, Mauro Villarreal, David García y Miguel Guerra, por la sana convivencia dentro y fuera de las aulas.

Especialmente agradezco al Dr. Adrián Leonardo Ferriño Fierro y al Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez por darme la oportunidad de laborar en el Instituto de Ingeniería Civil. Sin ese apoyo económico brindado después de mi beca, hubiese sido más difícil culminar mis estudios.

A mi amigo, casi hermano, M.C. José Alejandro Herrera González por todo su apoyo y sus consejos.



Introducción

INTRODUCCION

Introducción

El hombre primitivo sólo tuvo acceso a un número muy limitado de materiales, que encontró en la naturaleza: piedras, madera, arcillas, cuero, pocos más. Con el transcurso del tiempo, el hombre descubrió técnicas para desarrollar materiales con propiedades superiores a las de los naturales; entre estos nuevos materiales se encontraba la cerámica. Además, se descubrió que las propiedades de un material se podían modificar con algún tratamiento térmico o con la adición de otras sustancias.

Con el desarrollo de la química en el siglo pasado, los científicos han logrado comprender la relación entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades.

Este conocimiento, adquirido en los últimos 50 años aproximadamente, los ha capacitado en alto grado para modificar o adaptar las características de los materiales y que al día de hoy se desarrollen decenas de miles de materiales distintos con características muy especiales, para satisfacer las necesidades de una moderna y compleja sociedad. (Callister, 2001).

En la industria de la construcción, el concreto no es la excepción. Cuando este material empezó a tomar popularidad en dicho sector económico, se pensaba que podía durar infinidad de años; pero con el paso del tiempo, con la experiencia y el avance científico de esta materia, se ha podido observar que no es así, y esto se explica por el hecho que los materiales base cemento portland se consideran de naturaleza porosa, como resultado del proceso de hidratación.

Desafortunadamente, dicha porosidad intrínseca es la principal vía de acceso de agentes agresivos, que pueden ser de origen natural y/o antropógeno, como los cloruros, los sulfatos y el dióxido de carbono.

Cuando estos agentes penetran la matriz cementante (MC) a través de la red de poros, ocasionan un deterioro acelerado de la estructura de concreto (Cardenas, 2002). Aunado a esto, los diferentes problemas que pueden presentarse durante la colocación y el curado del concreto en obra, hacen que un excelente diseño del concreto pueda ser fácilmente convertido en un concreto pobre.

En la actualidad, el reto radica en mejorar la calidad y la durabilidad de las estructuras de concreto y reducir al mínimo su impacto ecológico. Habrá que remarcar que la estructura tiene que estar apropiadamente diseñada, no sólo desde el punto de vista de resistencia, sino también con respecto a la exposición a las condiciones locales y al microclima, incluyendo también conceptos como: la durabilidad y sustentabilidad. (Aïtcin, 2007)

La durabilidad de un concreto hidráulico se determina por su capacidad para resistir la acción de la intemperie, los ataques químicos, la abrasión o cualquier otro proceso de deterioro y representa una de las principales características del concreto que lo ha llevado a su uso generalizado. El concreto durable conservará su forma original, la calidad y capacidad de servicio cuando se expone a su entorno; sin embargo, como se mencionó anteriormente, existen ciertas condiciones o entornos que pueden dar lugar a un deterioro del concreto.

El deterioro de las estructuras de concreto es un tema con implicaciones socioeconómicas, debido a los costos de mantenimiento de la estructura, a los costos asociados a las correcciones o contención de las patologías generadas por el fenómeno.

Al día de hoy los costos por este tipo de daños son tan altos que sería mejor si estos fondos se invirtieran en la investigación y el desarrollo de tecnologías para frenar estos problemas. Por citar un ejemplo, teniendo en cuenta exclusivamente el económico, las pérdidas por deterioro prematuro del concreto son tan representativas, que se estima un costo anual de la corrosión en todo el mundo de USD\$ 2.2. trillones, que es aproximadamente un 3% del producto interno bruto del mundo. (Al Hashem, 2011)

En el caso de nuestro país no se cuenta con estadísticas reales de estos problemas; sin embargo, en las diferentes aéreas geográficas no se está exento de medios agresivos al concreto por la diversidad de climas y microclimas, lo que hace propenso a que las estructuras puedan ser mermadas en su vida útil. Por ello es indispensable fortalecer las bases científicas que permitan comprender y explicar mejor el tema de deterioro y de esa manera poder coadyuvar en la búsqueda de soluciones preventivas.

A partir del análisis de bibliografía seleccionada se concluye que se encuentran en desarrollo dos visiones sobre cómo se pretende prevenir, rehabilitar y/o extender el periodo de servicio.

La primera vía está dirigida al uso de métodos de protección directa donde se busca proteger al acero de refuerzo (protección catódica, recubrimiento epóxico, entre otras), mientras que en el caso de la segunda alternativa, ésta va dirigida a la protección indirecta, donde se busca resolver el problema desde la perspectiva de mejorar las propiedades del concreto (recubrimientos, realcalinización, extracción electroquímica, nanotecnología, entre otras).

Esta segunda vía ha inspirado a los investigadores del Cuerpo Académico de Tecnología del Concreto de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, para desarrollar investigación sobre protección indirecta del concreto haciendo uso de nanopartículas base silicio (NBS) en solución e inyectadas por acción de un campo eléctrico en morteros en estado endurecido, con la finalidad de ofrecer nuevos y mejores materiales con propiedades mejoradas.

La ventaja de esta tecnología es que puede ser implementada tanto en elementos nuevos, es decir, elementos ya existentes o relativamente jóvenes. La adición en estado endurecido se prefiere para mejorar el efecto barrera de la MC y bloquear el paso de agentes agresivos y con ello ampliar la vida útil de la estructura de concreto.

Las nanopartículas inyectadas en matrices cementantes en estado endurecido, por acción de una diferencia de potencial, podrían reaccionar con el Ca(OH)_2 disponible en la red de poros, para formar algunas variantes de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) que es la principal fase ligante de los materiales base cemento portland. (Cardenas, 2002; Kupwade-Patil, 2013; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015)

Gracias a las investigaciones previas, es factible innovar en técnicas para obtener materiales con propiedades únicas, que pueden lograrse mediante la modificación de materiales ya conocidos, básicamente.

El objetivo es controlar la microestructura mediante la adición de otras sustancias, en este caso, NBS, para obtener unas propiedades determinadas, con el objetivo principal de ampliar la vida útil de las estructuras de concreto mediante la prevención.

Como se observa en la figura 1, el objetivo principal del presente estudio es desarrollar materiales con propiedades superiores que los tradicionales. El ápice del tetraedro está representado como un aumento en la vida útil de las estructuras de concreto y los tres restantes representan A) Concretos relativamente jóvenes, B) La Nanotecnología y C) La formación de nuevos cristales insolubles. Todos ellos están interconectados promoviendo estructuras durables y sustentables.

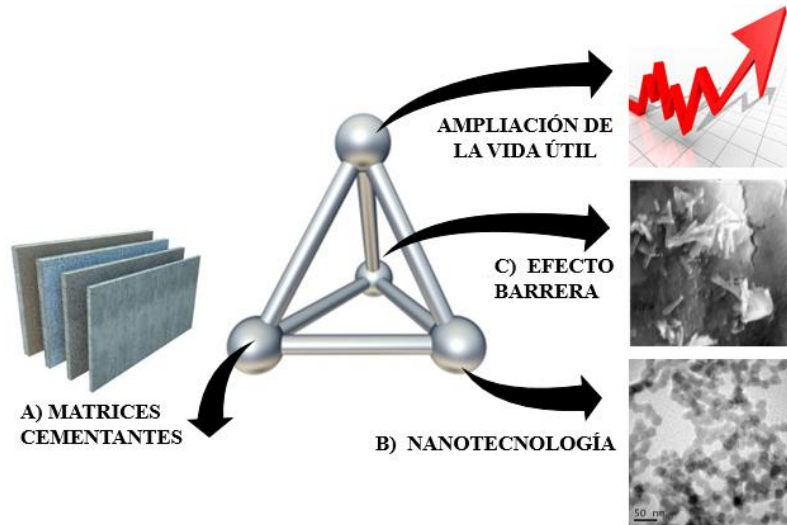


Figura 1. Tetraedro modificado de ciencia e ingeniería de los materiales
(Askeland, 2004)

El concepto de la vida de servicio es cada vez más utilizado para el diseño de nuevas estructuras. Proporcionar un concreto durable deberá cubrir demandas específicas. La vida de servicio requerida, los requisitos de diseño y los ambientes de exposición (macro y micro) deben determinarse antes de la selección de los materiales apropiados y las proporciones de mezcla necesaria para producir un concreto adecuado para una aplicación. No obstante, el uso de los mejores materiales y la correcta dosificación de la mezcla no son sinónimos de un concreto durable. (ACI Committee Report 201.2R-08, 2008)

En la actualidad, la información sobre la adición de nanopartículas en concretos ya endurecidos es limitada; son pocos los investigadores que han abarcado y llegado a conclusiones contundentes en este tema. Los resultados que se han obtenido al momento parecen indicar un futuro prometedor para el incremento de la vida útil de las estructuras.

También tiene que decirse que falta por explorar más en el tema, así como también evidenciar de manera más clara los cambios microestructurales que ocasiona el ingreso de estas nanopartículas dentro de matrices cementantes. Es decir, no hay duda que existe un bloqueo de poros, que la nanopartícula ingresada a través de la solución del poro reacciona químicamente y crea un gel adicional a la MC.

Surgen interrogantes ¿El gel formado por la nanopartícula es insoluble? ¿Aportará beneficios a la microestructura? ¿Habrán efectos adversos?

La intención de esta investigación es aportar conocimiento científico y tecnológico sobre los nuevos y mejores materiales que pueden crearse al adicionar nanopartículas base silicio, sobre matrices cementantes en estado endurecido, inyectadas mediante un campo eléctrico.

También se intenta comprender el comportamiento general y sus capacidades mediante la interpretación de resultados fisicoquímicos y electroquímicos, y a reconocer los efectos del entorno y las condiciones de servicio sobre su desempeño ingenieril mediante indicadores de durabilidad como la resistividad, la carbonatación y la sortividad. Esta comprensión es necesaria para ser capaz de participar en el diseño de estructuras confiables, durables y sustentables que se utilizan en la industria de la construcción.

Justificación

En el pasado los concretos fueron evaluados en términos de resistencia a la compresión y se dejaba de lado otras propiedades como la sustentabilidad y la durabilidad, por mencionar sólo algunas. En la actualidad el concreto, por ser de los materiales más utilizados en la industria de la construcción y estar asociado fuertemente con las emisiones de CO₂, se exige un mejor desempeño y durabilidad en cuanto a sus propiedades ingenieriles.

En este contexto, el avance en el conocimiento de los materiales base cemento ha permitido innovar y profundizar en novedosas técnicas y productos para mejorar la durabilidad del concreto; pero, independiente a todos los avances en el desarrollo científico y tecnológico sobre los cementos Portland, el concreto es por naturaleza un material poroso, teniendo en cuenta que la vida útil de una estructura no sólo depende de sus propiedades mecánicas sino también del medio ambiente al que estará expuesto.

Esta porosidad intrínseca es la vía por la cual agentes agresivos ingresan a la MC ocasionando daños graves a las estructuras de concreto. A pesar de que podamos aprovechar todas las herramientas y recursos disponibles para diseñar una mezcla de concreto y que en teoría podamos garantizar una reducción de la porosidad, es indudable que, en la mayor parte de las obras, un excelente diseño de concreto puede ser fácilmente convertido en un concreto pobre, debido a su colocación y curado, haciendo más favorable que las estructuras de concreto estén expuestas a iones agresivos.

La República Mexicana, tiene más de 10,000 km de litoral (donde habrá exposiciones naturales a cloruros y sulfatos); hay más de 120 millones de personas, más de 22 millones de vehículos y zonas con gran desarrollo industrial (donde se darán exposiciones al CO₂ antropogénico). Las estructuras de concreto expuestas a este tipo de climas irán mermando su durabilidad.

A pesar de que diferentes estudios indican que el uso de nanopartículas mejoran las propiedades físico-mecánicas de matrices cementantes, y aunque en la mayor parte de las investigaciones la adición de las nanopartícula se hizo durante el mezclado pocos científicos adicionaron las nanopartículas a matrices de cemento ya endurecidas.

Dichas investigaciones han sido muy productivas y dejan entrever un futuro muy prometedor para una posible aplicación *in situ* para la prevención e incluso rehabilitación de estructuras de concreto, pero, también se tiene que mencionar que aún no se define en ciencia cierta cómo y con que está reaccionando la nanopartícula y los cambios que genera en la microestructura

En esta investigación se tomó en cuenta solamente el campo de estructuras en estado endurecido a las que se les inyectaran, mediante un campo eléctrico, nanopartículas base silicio, elaboradas por el Método Sol-Gel, para evaluar los cambios microestructurales que éstas generen y con ello fundamentar el proceso de mejorar efecto barrera de la matriz cementante y ser una opción para incrementar la vida útil de las estructuras y como consecuencia una reducción en los costos de mantenimiento.

Hipótesis

Los cambios microestructurales ocasionados por las nanopartículas base silicio (NBS), introducidas por medio de un campo eléctrico hacia el interior de matrices endurecidas base cemento Portland, mejorarán el efecto barrera de los especímenes tratados ante el paso de agentes agresivos,

Objetivo general

Evaluar los efectos en los cambios microestructurales que ocasiona el tratamiento electrocinético con nanopartículas base silicio, en matrices endurecidas base cemento Portland, mediante técnicas de caracterización fisicoquímicas y electroquímicas.

Objetivos específicos

- Caracterizar fisicoquímicamente las NBS por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.
- Caracterizar microestructuralmente los morteros por: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia dispersiva de electrones (EDS), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y porosimetría por fisisorción de nitrógeno.
- Obtener circuitos eléctricos equivalentes y correlacionarlos con los cambios físicos y químicos en las matrices cementantes.
- Obtener indicadores de durabilidad: la resistividad, la sortividad y la carbonatación.

Se presenta este proyecto de investigación de la siguiente manera:

En el capítulo 1. Se mencionarán generalidades del concreto hidráulico, así como la microestructura de una MC, su estructura porosa y las técnicas de caracterización utilizadas en la industria de la construcción.

Se hace hincapié en que los principales problemas de deterioro se deben a la difusión de iones agresivos que viajan a través de los poros capilares, que afectaran la vida útil de las estructuras. Posteriormente se hablará sobre métodos de ampliación de la vida útil, cómo la nanotecnología ha venido aplicándose en la industria de la construcción para ofrecer materiales con propiedades mejoradas.

En el capítulo 2. Se abarcarán los antecedentes, empezando por mencionar que las estructuras de concreto disminuyen su vida útil debido a diversos factores; nuevamente se abarca el tema de la caracterización microestructural de concretos y morteros.

También se habla sobre nuevas técnicas de caracterización no destructivas como la impedancia electroquímica, empezando a involucrar parámetros como la resistividad que es un indicador de durabilidad.

Finalmente, se habla brevemente sobre el estado del arte de adición de nanopartículas en matrices cementantes aplicadas o inyectadas mediante un campo eléctrico, haciendo mención que existen áreas de oportunidad en este ámbito, debido a que aún no se definen a ciencia cierta los efectos en la microestructura de las MC.

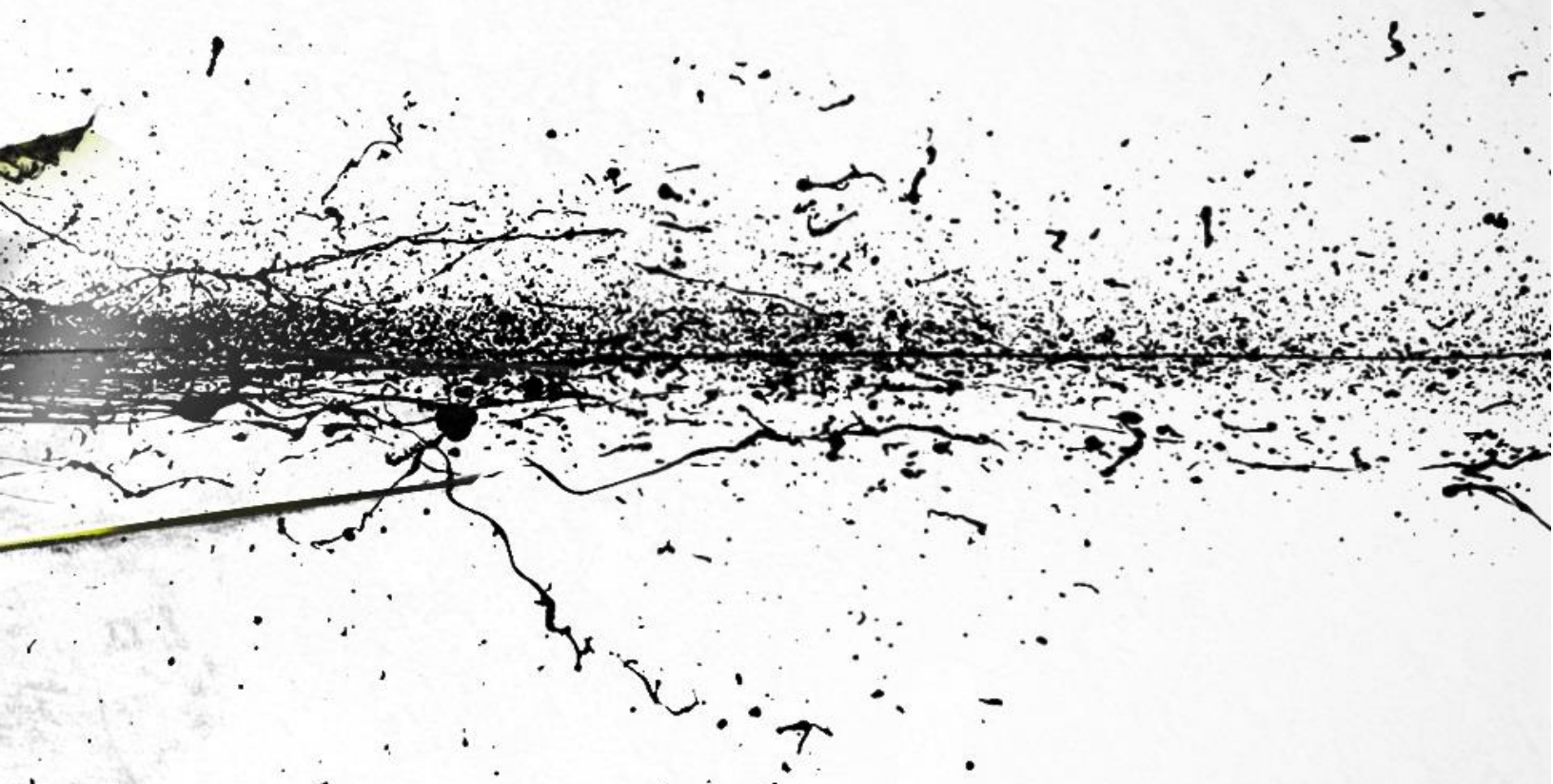
En el capítulo 3. Se describen los detalles del procedimiento experimental efectuado en las diferentes etapas de esta investigación, que se requirieron para cumplir los objetivos planteados anteriormente, con el fin de que todos los ensayos realizados durante este periodo, pudiesen ser reproducibles en futuros estudios.

Desde la síntesis de las nanopartículas por el método Sol-Gel, donde los polvos obtenidos se denominarán como: nanopartículas base silicio (NBS), siguiendo por la fabricación de los morteros base cemento portland, la aplicación del campo eléctrico que se denominará como: tratamiento electrocinético con NBS.

Por último, se hará una descripción de las técnicas de caracterización y ensayos utilizados para monitorear los efectos de que inducen las nanopartículas en la microestructura de los morteros.

En el capítulo 4. Se presentan el análisis y la discusión de resultados de las técnicas fisicoquímicas y electroquímicas, así como los ensayos utilizados para la caracterización; tanto de las NBS, como de los morteros de referencia y los tratados con nanopartículas.

Finalmente, se llega a las conclusiones finales de este proyecto de investigación y se corrobora el cumplimiento de la hipótesis planteada inicialmente.



Capítulo 1.

Generalidades

1.1 Concreto hidráulico

Una de las industrias más representativas del sector de la construcción es la industria del cemento portland y del concreto hidráulico, cuyos productos están presentes prácticamente en toda la infraestructura que se conoce. Actualmente, la producción de cemento portland se lleva a cabo en casi todos los países del mundo, llegando a unos 2,770 millones de toneladas anuales (The European Cement Association, 2008).

Datos recientes indican que la producción de cemento ha superado los 3.6 billones de toneladas para satisfacer las demandas de la población mundial en cuanto a infraestructura y construcción se refiere.

No cabe duda de que el cemento portland, que es el principal constituyente de todo concreto hidráulico, mantiene su popularidad dentro del gremio de la Ingeniería Civil, debido a que este material brinda propiedades como: trabajabilidad, resistencia mecánica, que prácticamente puede adoptar cualquier molde e incluso la propiedad de endurecer bajo el agua.

En tanto, si tomamos en cuenta un consumo de cemento promedio de 250 kg/m^3 , la cantidad concreto hidráulico asciende actualmente a 11,080 millones de m^3 , lo que todo eso representaría 1.6 m^3 de concreto por habitante del planeta (Aïtcin, 2007). Por lo que hace que el concreto sea el material más ampliamente utilizado en la industria de la construcción.

1.1.1 Definiciones y propiedades

El concreto es básicamente una mezcla de dos componentes: agregados y pasta. La pasta, compuesta de cemento portland y agua, une los agregados, normalmente arena y grava (piedra triturada, piedra machacada, pedrejón), creando una masa similar a una roca. Esto ocurre por el endurecimiento de la pasta, como consecuencia de la reacción química del cemento con el agua. Otros materiales cementantes y adiciones minerales se pueden incluir en la pasta.

La hidratación empieza cuando el cemento entra en contacto con el agua. En la superficie de cada partícula de cemento se forma una capa fibrosa que gradualmente se propaga hasta que se enlaza con la capa fibrosa de otra partícula de cemento o se adhiera a las sustancias adyacentes. El crecimiento de las fibras resulta en rigidez, endurecimiento y desarrollo progresivo de resistencia.

La rigidez del concreto puede reconocerse por la pérdida de trabajabilidad, la que normalmente ocurre después de 3 h de mezclado, pero eso depende de la composición y finura del cemento, de cualquier aditivo usado, de las proporciones de la mezcla y de la temperatura.

Consecuentemente, el concreto fragua y se endurece. Por su parte las reacciones de hidratación continúan mientras existan condiciones favorables de temperatura y humedad (curado) y espacio disponible para la formación de los productos de hidratación. A medida que la hidratación continúa, el concreto se vuelve más duro y resistente.

La función principal del curado es mantener una temperatura y un contenido de humedad satisfactorios por un periodo de tiempo que empieza inmediatamente después de la colocación (colado) y del acabado, para que propiedades deseadas tales como: la durabilidad, la resistencia mecánica, la impermeabilidad, la resistencia a la abrasión, la estabilidad adimensional, la resistencia a la congelación y el deshielo o a descongelantes (sales), puedan desarrollarse al máximo en el concreto endurecido.

1.1.2 Porosidad en matrices base cemento Portland

El desarrollo de la estructura porosa en los materiales base cemento es uno de los puntos que más influyen en el comportamiento físico-mecánico y químico de estos materiales, así como de su resistencia a la exposición a los más variados ambientes agresivos.

La estructura porosa y la fase acuosa que éstos contienen constituyen un sistema termodinámicamente abierto y, por ende, dinámico, cuyos equilibrios fluctuarán en función del medio ambiente exterior, la humedad relativa, la penetración de agentes agresivos, etc.

Esta microestructura porosa y la fase acuosa determinan el transporte de iones en el material y su interacción con los componentes de los materiales base cemento, así como las características de difusión de estos materiales.

Los materiales base cemento son materiales fundamentalmente porosos. A pesar de que existen materiales de altas prestaciones y de que se han tratado de desarrollar sistemas de porosidad reducida (Pedersen, 1998), la realidad más común es la presencia de porosidad.

En la figura 2 se pueden observar los diferentes tipos de poros presentes en una MC.

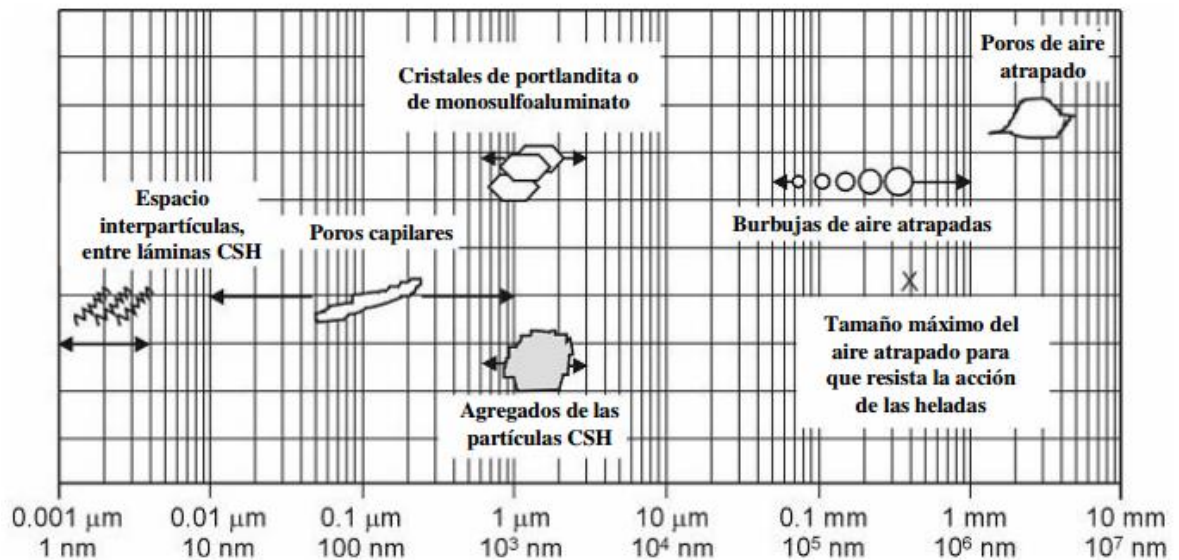


Figura 2. Rangos dimensionales de diferentes fases sólidas y poros en una matriz cementante (Mehta, 2006)

Desde el punto de vista de los materiales base cemento Portland, la clasificación de mayor utilidad es la relativa al tamaño de los poros, que se presenta en la tabla 1. De todos ellos, los poros capilares y los macroporos son los más estrechamente relacionados con la durabilidad.

Tabla 1. Clasificación de poros en una matriz cementante (Young, 1997)

Designación	Diámetro	Características	Papel del agua	Propiedades influenciadas
Macroporos	1.0-0.1 mm	Huecos esféricos grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
	50-10 μm	Capilares grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
Poros capilares	10-0.05 μm	Capilares de tamaño moderado. Huecos capilares. Poros entre partículas	Genera fuerzas de tensión superficial moderadas	Permeabilidad, resistencia y retracción a elevadas HR
	10-2.5 nm	Pequeños capilares de gel	Genera fuerzas de tensión superficial intensas	Retracción a HR del 50 %
Poros de gel	2.5-0.5 nm	Microporos, poros de gel y poros intergranulares.	Agua fuertemente absorbida; no forma menisco	Retracción y fluencia
	< 0.5 nm	Microporos interlaminares. Poros intragranulares.	Agua estructural implicada en los enlaces	Retracción y fluencia

Actualmente es posible apoyarse en técnicas de caracterización fisicoquímicas: como la microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en ingles) y la obtención del tamaño de poro por fisisorción de N_2 , así como también, técnicas electroquímicas: como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en ingles), para evidenciar en mayor grado los cambios en la microestructura.y evaluar los mecanismos de reacción en los poros.

Por ejemplo, durante los últimos 20 años el microscopio electrónico de barrido (SEM) con la imagen de electrones retrodispersados en superficies pulidas se ha consolidado como un método para el estudio de matrices cementantes. Algunas de las ventajas son:

- La visualización de secciones transversales pulidas representativas.
- Una amplia gama de aumentos, pues es posible observar la morfología de los silicatos de calcio hidratados, etringita, etc. y poros por debajo de 100 nm aproximadamente.
- Un contraste reproducible que permite la cuantificación por análisis de imágenes de los diferentes constituyentes microestructurales.
- La posibilidad de combinar imágenes con información de microanálisis químicos puntuales.

Las principales limitaciones de la técnica son: la resolución espacial, que es menor que la imagen de electrones secundarios (se utiliza con superficies de fractura) y el hecho de que se pueden observar sólo las secciones bidimensionales de una microestructura tridimensional. (Scrivener, 2004)

En lo que respecta al tamaño de poro por fisisorción de N_2 , la adsorción física de gases y vapores constituye una de las técnicas más completas y extendidas para el estudio de la textura de adsorbentes de todo tipo. Aunque existen otras técnicas, tales como la porosimetría de mercurio y la difracción de rayos X (de ángulo pequeño y normal) entre otras.

Ninguna es tan utilizada como la de adsorción, debido a su bajo costo, además de que permite el estudio de todo tipo de texturas porosas, mientras que las otras técnicas cubren un intervalo de porosidad restringido (Martín-Martínez, 1990). Por ello es que se utiliza en la caracterización de los diferentes tipos de poros mencionados en la tabla 1, en matrices cementantes en estado endurecido.

Adicionalmente, las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en concretos han tomado gran relevancia en los últimos años, además de ser una prueba no destructiva, debido a que se pueden correlacionar las propiedades dieléctricas con la microestructura de la MC.

Algunos trabajos recientes en este campo han demostrado la relación de dos constantes de tiempo en los dominios de alta frecuencia. La capacitancia que se asocia a uno de estas constantes de tiempo se correlaciona con la fase sólida en la MC, mientras que la resistencia o la máxima transferencia de carga se relacionan con la porosidad. En forma muy general la EIS ha mostrado excelentes resultados en el análisis de las distintas interfaces en concretos, permitiendo aproximar mecanismos de reacción sin alterar prácticamente las condiciones del sistema. (Perez, 2002)

La importancia de conocer la evolución microestructural de matrices cementantes radica en el hecho, de que, en función del tamaño y distribución del poro, pueden ejercer bastante influencia en las propiedades de los materiales base cemento portland: permeabilidad, durabilidad, resistencia mecánica, etc.

1.1.3 Durabilidad de las estructuras de concreto

La durabilidad del concreto se puede definir como la habilidad del concreto en resistir a la acción del ambiente, al ataque químico y a la abrasión, manteniendo sus propiedades de ingeniería. Los diferentes tipos de concreto necesitan de diferentes durabilidades, dependiendo de la exposición del ambiente y de las propiedades deseables.

Los componentes del concreto, la proporción de éstos, la interacción entre los mismos y los métodos de colocación y curado determinan la durabilidad final y la vida útil del concreto.

El concreto adecuadamente diseñado debería durar sin daños significativos. Sin embargo, a pesar de los grandes esfuerzos de investigación realizados hasta ahora y que se continuará por hacer, el concreto se enfrenta a una debilidad fundamental: la falta de comunicación en un sector muy fragmentado que carece de una visión de la fuerza y el futuro de su propio material.

Es decir, en la práctica es frecuente observar que, el concreto es todavía especificado en cuanto a su resistencia a la compresión a veintiocho días, sin tener en cuenta las condiciones ambientales en las que se tendrá que cumplir su función estructural.

Como consecuencia, muchas estructuras de concreto están fallando prematuramente, proyectando una mala imagen de éste para el público. Por otra parte, el concreto es a menudo maltratado durante su colocación y curado, por lo que, en obra, un excelente concreto puede ser instantáneamente transformado en un concreto pobre. (Aïtcin, 2007).

Aunado a esto los materiales base cemento portland son considerados de naturaleza porosa debido a su proceso de hidratación, dicha porosidad intrínseca es la principal vía de acceso por la cual diferentes agentes agresivos, que pueden estar presentes en la naturaleza como los cloruros y/o sulfatos o los que están presentes en la atmósfera producto de la actividad antropogénica como el dióxido de carbono, etc. pueden penetrar a la matriz cementante a través de la red de poros ocasionando un deterioro acelerado de la estructura de concreto.

Los problemas de durabilidad no se limitan a su diseño inicial y construcción, pues tienen una fuerte intervención en la operación, debido a que ocasionan costos y pérdidas económicas para el propietario o inversionista, ya sea por reparación de las zonas afectadas, por la sustitución de elementos que se han deteriorado, o por costos operativos imputables a remodelaciones o mantenimientos periódicos.

Tan sólo en Estados Unidos los problemas de durabilidad que afectaban las estructuras de transporte intermodal tuvieron un costo de \$20 billones de dólares en 1986 (Buffenbarger 1988), y datos más recientes estiman que los costos anuales en todo el mundo rondan los USD\$ 2.2. trillones, que es aproximadamente un 3% del producto interno bruto del mundo. (Al Hashem, 2011)

Por tal motivo, al hablar de durabilidad se debe tener un enfoque holístico que integre los aspectos más relevantes para la construcción de estructuras de concreto con alta durabilidad. Es un tema actual que acaparará mayor atención en varios ámbitos: profesional, financiero y académico, provocado por el alto impacto socioeconómico que tiene en la infraestructura.

1.1.4 Métodos para la ampliación de vida útil de las estructuras de concreto reforzado.

Las excepcionales virtudes del concreto armado como material de construcción determinaron, a fines del siglo pasado, una rápida expansión de su utilización.

El volumen; pero sobre todo la variedad y el aspecto de las obras en el concreto armado, generó una tecnología en permanente transformación, que acumula un aporte considerable de ingenio y éste, a su vez, una industria de equipos; tanto para la fabricación, como para la colocación en sitio del concreto y su armadura, en continuo desarrollo y de amplia incidencia en la economía mundial.

Como material de construcción, se pensó que el concreto podría tener una duración ilimitada. Sin embargo, en la actualidad se reporta un número cada día creciente de estructuras prematuramente deterioradas, por la corrosión del acero de refuerzo.

Esta corrosión, en general, se debe al ataque destructivo de iones cloruro que penetran desde el exterior por difusión o porque fueron incorporados a la mezcla de concreto y/o a la carbonatación del recubrimiento de concreto.

La corrosión en la armadura del concreto es un área claramente interdisciplinaria, donde la química, en especial, la electroquímica y la cinética, tienen un papel principal.

La indicación elocuente de la importancia del tema se manifiesta en el creciente número de artículos especializados en revistas científico-técnicas, en la aparición de nuevas empresas orientadas a los trabajos en corrosión y a través de la divulgación y diversificación de instrumental para el monitoreo del medio ambiente y la medición de las características relevantes del concreto para definir su respuesta al fenómeno de corrosión.

Los especialistas señalan la importancia de un correcto diagnóstico, existiendo el riesgo de que intervenciones incorrectas reduzcan la durabilidad que tiene la estructura primitiva. Consideraciones de orden técnico y económico determinan las medidas a tomar.

Los costos de mantenimiento de la estructura, como los de corrección o contención de las patologías generadas por el fenómeno, cuando éstos son técnicamente posibles, son económicamente tan significativos como para que se estimule la investigación científica y tecnológica.

A nivel mundial se han venido produciendo pérdidas cuantiosas debido a este problema. Se calcula un costo de 300,000 millones de dólares por fallas en la infraestructura en los Estados Unidos de América (Gundaker, 1996.).

Así mismo, se estima que, de esa cantidad, es posible evitar pérdidas por alrededor de 100,000 millones de dólares tomando medidas de prevención contra la corrosión.

La corrosión del refuerzo metálico embebido es reconocida como uno de los mayores problemas en estructuras de concreto, convirtiéndose en un tema que requiere la atención de los ingenieros de mantenimiento de estructuras de concreto, tales como carreteras y puentes (Kessler, 1997)

Diversos métodos se han utilizados para proteger al concreto, comenzando por la calidad de los constituyentes de la mezcla (controlando las propiedades fisicoquímicas). Directa e indirectamente se puede minimizar el deterioro con pinturas, revestimientos del acero y recubrimientos sobre el concreto. (Véase figura 3)

En estructuras nuevas, el uso de un buen concreto sería la mejor solución, ya que no existe mejor protección del refuerzo de acero que la película pasivante formada por la hidratación del cemento.

En estructuras existentes, el control de deterioro dependerá del diagnóstico de la patología determinada. Sin embargo, es importante indicar que aun con todas las investigaciones realizadas sobre el particular todavía existe incertidumbre al respecto.

La diversidad de procedimientos y productos ofrecidos en el mercado constituyen todavía un amplio campo de investigación a partir de los fundamentos teóricos y de los resultados obtenidos en los casos que han sido aplicados.

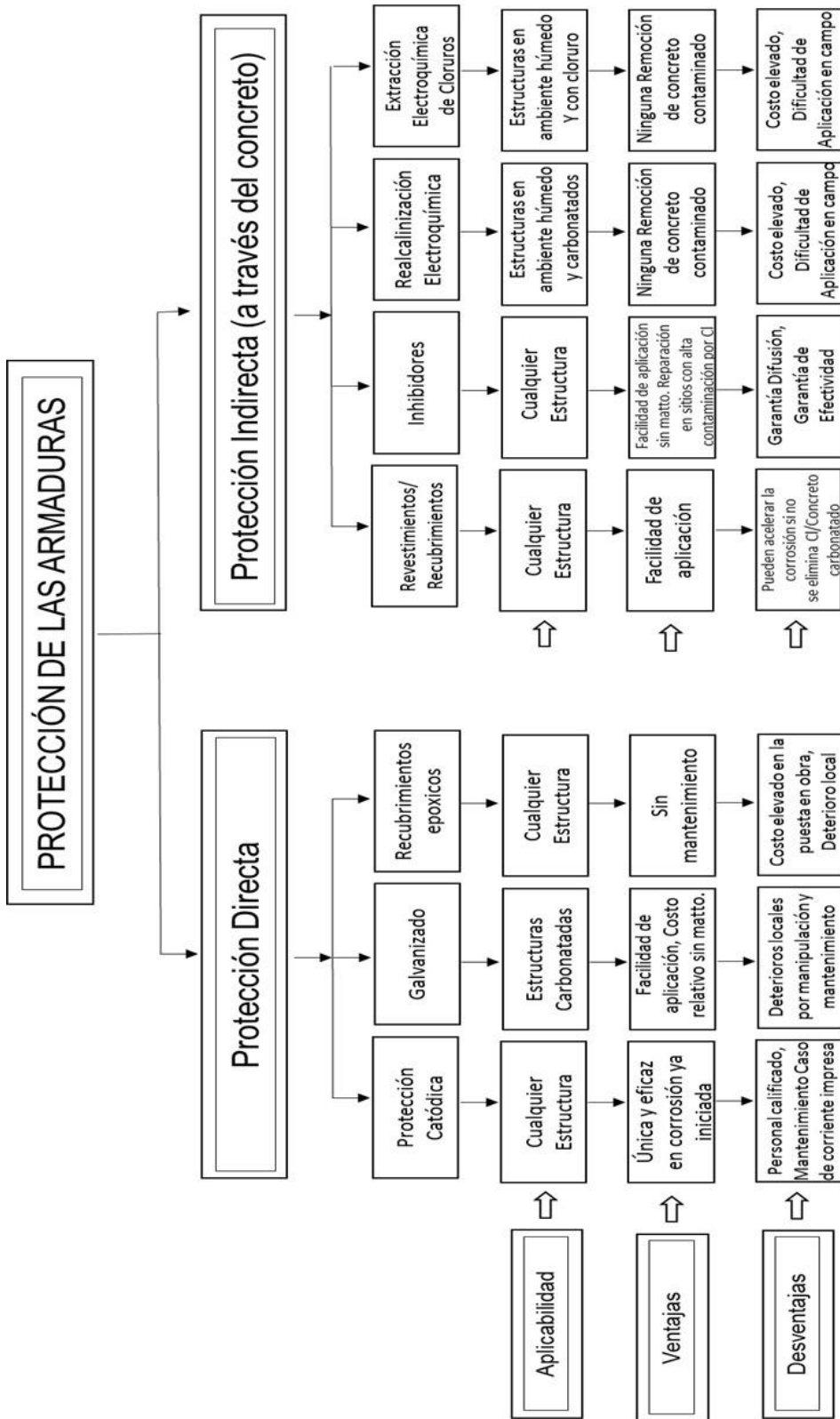


Figura 3. Métodos de ampliación de vida de servicio de estructuras de concreto. (Oladis 1997)

1.2 La Nanotecnología

La nanotecnología avanza a pasos agigantados; se dice que es la siguiente revolución industrial (Sobolev, 2005). Entre 1997 y 2003, la inversión en nanotecnología se incrementó en un 40%, llegando a los 35,000 millones de euros

Algunas estimaciones predicen que los productos y servicios relacionados con la nanotecnología podrían llegar más allá de 1, 000,000 de millones de euros al año, después de 2015. (Andersen, 2007).

1.2.1 Fundamentos

La historia de la civilización ha mostrado la habilidad del ser humano por modificar la naturaleza a grandes escalas, para lograr un beneficio de su entorno natural.

Desde la construcción de las pirámides de Egipto y del México prehispánico, la Gran Muralla China, hasta el edificio Empire State, en New York, son tan solo algunos ejemplos. Menos notorio, pero igual de importante, ha sido el avance del hombre para conquistar la materia en el otro extremo de las escalas.

Aunque desde tiempos antiguos ya se presentaba el uso de la nanotecnología, no fue hasta tiempos más recientes que se comenzó a poner un mayor interés en esta fascinante área.

En 1960, el premio Nobel de Física Richard Feynman presentó una conferencia llamada “There is plenty of room at the bottom” en una reunión de la Sociedad Americana de Física (Feynman, 1960). En esta plática propuso manipular los átomos individualmente para poder construir pequeñas estructuras que poseyeran la mayor variedad de propiedades.

Un nanómetro (nm) actualmente tiene la aceptación en el Sistema Internacional de Unidades (SI), donde 1 nm es equivalente 1×10^{-9} metros. A esta escala de la que estamos hablando, se encuentran muy cercanos el tamaño de los átomos y moléculas que componen la materia. Para tener una idea de que tan pequeño es un nanómetro, pensemos en el diámetro de un cabello humano, el cual mide aproximadamente 80,000 nm, la doble hélice del ADN tiene un espesor de 2 nm.

Las nanopartículas deben cumplir 3 condiciones: que el tamaño esté comprendido entre 1 y 100 nm por lo menos en una dimensión (1D, 2D, 3D); que las propiedades de los materiales cambien en este rango y que exista un control y entendimiento de lo que se está fabricando (Martín-Gago, 2009).

El concepto “Nanotecnología” fue creado en 1974 por el Prof. Norio Taniguchi, de la Universidad de Ciencias de Tokio, que decía: “La nanotecnología consiste en el procedimiento de separación, consolidación y deformación de materiales, átomo por átomo, o molécula por molécula” (Taniguchi, 1974).

La idea de que en algún sentido se podrían tocar los átomos y las moléculas, surgió en la década de los 80, cuando estudiosos apoyados por la teoría propuesta por el Dr. K. Eric Drexler, consiguieron manipular los átomos y las moléculas, lo cual causó gran controversia de opiniones en la época y dio motivos para que la justicia interviniera, por el temor de que esto fuera usado con intenciones bélicas o ilícitas. (Drexler, 1981)

Durante los últimos años, la nanotecnología ha comenzado a crecer con fuerza y ha conducido a los científicos más optimistas a trabajar con empeño en métodos para la obtención de materiales nanoestructurados.

1.2.2 Síntesis de nanopartículas: método sol-gel

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías (Véase tabla 2): los métodos físicos y los métodos químicos (Rao, 2006; Schmid, 2004). El primer método consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas.

Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Los métodos químicos, consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas.

Tabla 2 Algunos métodos de síntesis de nanopartículas (Rao 2006)

Métodos Físicos	Métodos Químicos
a) Evaporación térmica.	a) El método coloidal.
b) El depósito químico en fase vapor.	b) Reducción fotoquímica y radioquímica.
c) La preparación de clusters gaseosos.	c) Irradiación con microondas.
d) La implantación de iones.	d) Utilización de dendrímeros.
	e) Síntesis solvotermal.
	f) Método sol-gel.

De los métodos químicos, también conocidos como métodos de química suave, el método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales.

Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada, ya sea de partículas discretas, o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal que, luego de una polimerización lenta, forma un gel.

En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel se lleva a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles.

Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, que está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta.

La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. Este método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes (de-Jong, 2009). Así mismo, los investigadores han visto la posibilidad de adicionar nanopartículas a materiales base cemento Portland, con la finalidad de modificar la microestructura y brindar nuevas y mejores propiedades a nivel macro.

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas por el método sol-gel y los polvos obtenidos serán nombrados nanopartículas base silicio (NBS).

Tabla 3. Ventajas y desventajas del proceso sol-gel (Van Helden, 1981; Brinker, 1982; Li, 2000; Wilson, 2002; Cushing, 2004)

Ventajas	Desventajas
Alta homogeneidad y pureza de los reactivos.	Alto costo de las materias primas.
Control total del tamaño de partícula.	Encogimiento en los procesos de secado y sinterización.
Áreas específicas altas.	Tiempos de procesamiento.
Mayor estabilidad térmica.	La formación de grietas en capas gruesas.
Distribución de tamaño de poro controlada y bien definida.	La formación de monolitos.
Facilidad en la adición de elementos de red de los materiales.	

1.2.3 La Nanotecnología en materiales base cemento portland

Los nanomateriales están ganando atención generalizada para ser utilizados en el sector de la construcción, para exhibir y mejorar el rendimiento de los materiales en términos de funciones inteligentes y características sostenibles.

Durante la última década, un número de nanomateriales tales como nanosílice, nanotitanio, los nanotubos de carbono y nanoalúmina han sido explorados y entre ellos la nanosílice se ha utilizado más ampliamente.

Se han publicado un número importante de artículos sobre el uso de esta nanopartícula en sistemas base cemento Portland, principalmente debido al hecho de que su mecanismo de hidratación todavía no es completamente entendido. Por consiguiente, los investigadores se están centrando en la ciencia básica de este material, en el nivel nano/atómico y continúan estudiando la durabilidad y la sostenibilidad del concreto con la incorporación de nanopartículas. (Singh, 2013). En la figura 4 se puede observar el tamaño de partícula de los materiales que conforman el concreto.

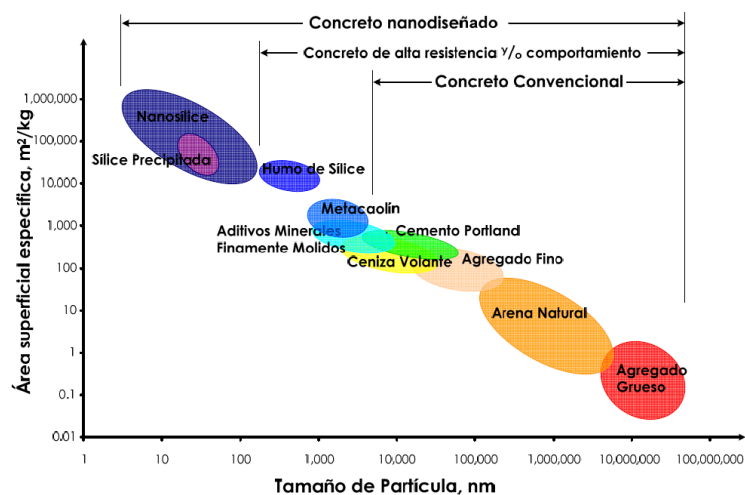


Figura 4. Tamaño de partículas y área superficial específica de los materiales en el concreto (Sobolev, 2005)

La incorporación de nanopartículas se ha venido aplicando cada vez más en materiales base cemento portland. En la medida que se pueda comprender su interacción con los elementos químicos presentes en el cemento, se podrán crear materiales con algunas propiedades excepcionales (Lin, 2008).

Con respecto al uso de nanopartículas de sílice como adición al concreto, disímiles investigaciones se enfocan sobre la adición en estado fresco; es decir, durante el mezclado de los diferentes constituyentes del concreto, para mejorar sus propiedades mecánicas después del fraguado; es decir, la adición debe ser implementada desde el diseño de la mezcla.

Heikal et al., (Heikal, 2013) investigaron sobre el efecto de la nanosílice sobre las propiedades fisicoquímicas. Evaluaron los esfuerzos a la compresión y a la flexión de pastas y morteros de cemento portland ordinarios con adiciones de escoria granulada de alto horno. Prepararon diferentes mezclas con diferentes cantidades de nanosílice, evaluando a los 3, 7, 28 y 90 días.

Después de comparar los resultados se encontró que la mezcla que contenía cemento portland ordinario, con un 45% de escoria granulada de alto horno en peso del cemento y la nanosílice de un 3-4 % en peso del cemento presentaron las más altas propiedades mecánicas, con respecto a las muestras de referencia.

Najigivi et al., (Najigivi, 2013) evaluaron los efectos de dos diferentes tipos de nanosílice (series N y M), con diferentes mezclas de concreto binario, en dos tipos de curados distintos.

En las series N y M, con un tamaño promedio de partícula de 15 nm, se utilizaron diferentes porcentajes de adición de NS 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0% de N y 2% de M, en mezclas de concreto con la misma relación agua cemento, las que fueron probadas a la compresión.

Se concluyó que las nanopartículas de sílice juegan un papel importante en la mejora de las propiedades mecánicas del concreto, por la formación adicional del gel de silicatos de calcio hidratados durante el proceso de hidratación del cemento Portland.

Estos resultados coinciden con trabajos previos de *Qing. et al.*, (Qing, 2007), *Li et al.*, (Li, 2011), *Campillo. et al.*, (Campillo, 2005), *Dolado. et al.*, (Dolado, 2007) y *Shih et al.*, (Shih, 2006), donde se utilizaron tamaños de nanopartículas y dosificaciones similares en pastas y morteros de cemento portland. En todos los casos se observó la tendencia a mejorar las propiedades mecánicas.

La dosificación de nanosílice estaba entre 3% y 6% en peso del cemento, encontrando también que las muestras fabricadas con nanopartículas mostraron mayores reducciones en la cantidad y en los tamaños de los cristales del hidróxido de calcio (CH) en la zona de interface, mayor resistencia a la flexión y compresión a edades tempranas, en relación con las muestras de referencia, e incluso en muestras donde se utilizaban cementantes suplementarios como el humo de sílice.

Las nanopartículas promovieron numerosos centros de nucleación de los productos de hidratación del cemento, acelerando la hidratación del cemento.

Así mismo la nanosílice densificó la microestructura de la pasta, al incrementarse el grado de hidratación y al reducirse el volumen y la distribución del tamaño de los poros; en especial, cuando los tamaños de los poros eran mayores que 10nm.

En conclusión, se podría decir, con base en una revisión del estado del arte, que: la adición de nanopartículas de sílice en mezclas de cemento Portland en estado fresco (es decir durante el mezclado de pastas, morteros y/o concretos), ha demostrado que mejoran las propiedades físico-mecánicas de éstos.

La mayor parte de las investigaciones leídas adicionaban las nanopartículas al momento del mezclado; pocos son las que adicionan las nanopartículas a los concretos en estado endurecido, con el fin de provocar una reacción química entre la nanopartícula y el CH disponible en la red de poros capilares, promoviendo la creación de nuevos geles de C-S-H y, por ende, el bloqueo de poros, evitando el paso de agentes agresivos a la matriz cementante y aumentando la durabilidad de las estructuras de concreto, por lo que existe un área de oportunidad para investigar en ese rubro.



Capítulo 2.

Antecedentes

2.1 Durabilidad de las estructuras de concreto

La clasificación de las causas de deterioro del concreto se puede agrupar en tres categorías: física, química y mecánica (Mehta, 2006; Li, 2011). Para resolver los problemas de durabilidad, muchos investigadores han llevado a cabo estudios profundos sobre estos temas.

Los estudios abarcan temas de carbonatación, la reacción álcali agregado, la corrosión en el acero de refuerzo, el ataque de sulfatos, la lixiviación del CH, y el congelamiento y deshielo.

Como se ha señalado por los investigadores en la mayoría de los casos, la degradación de una estructura de concreto es resultado del efecto combinado de varios factores ambientales y de carga (Nguyen, 2007; Rahman, 2012; Desmettre, 2013)

En este sentido, diferentes estudios indican que la vida útil de las estructuras se irá mermando. En muchas ocasiones el deterioro de la estructura de concreto se debe a la despasivación del acero de refuerzo, que ocurre, esencialmente, por dos motivos principales: primero, debido a la reducción de la alcalinidad del concreto ocasionada por la carbonatación. Segundo, por la presencia de cloruros, que aun cuando con el pH elevado despasivan la armadura puntualmente, formando picaduras de corrosión que reducen la sección transversal de la barra de refuerzo y disminuyen su capacidad de carga. (Helene, 1993; Pererira, 2001; Cavalcanti, 2010; Franca, 2011; He, 2011).

Otras causas importantes que irán mermando la vida útil de las estructuras son las alteraciones que ocurren en el concreto durante su colocación y las que ocurren dentro de las primeras horas hasta meses después de su colocación, como: agrietamiento por asentamiento plástico, retracción plástica o por secado, retracción térmica y curado (Aïtcin, 2007).

En la figura 5 es posible observar las causas más comunes que deterioran las estructuras de concreto y, por ende, disminuyen su vida útil. (Bertolini, 2013).

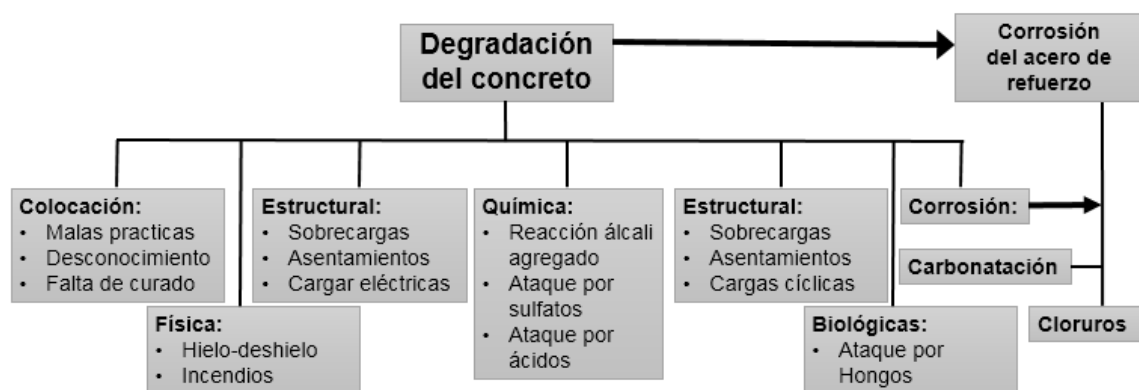


Figura 5. Diagrama modificado de las causas de deterioro de las estructuras de concreto reforzado. (Bertolini, 2013)

En este sentido, Tutti definió un modelo de vida útil que representa el tiempo que tarda una estructura de concreto reforzado cumpliendo los servicios para los cuales fue diseñada. Dicho modelo se puede dividir en dos distintas fases (véase figura 6).

La primera fase es la iniciación, en la cual el acero de refuerzo esta pasivado, pero la penetración de sustancias agresivas (CO_2 , cloruros) a través de la superficie de concreto, puede generar la pérdida de esta pasividad.

La duración de la fase de iniciación depende del espesor del recubrimiento y de la velocidad de penetración de los agentes agresivos, así como de su concentración necesaria para despasivar el acero. (Tutti, 1982)

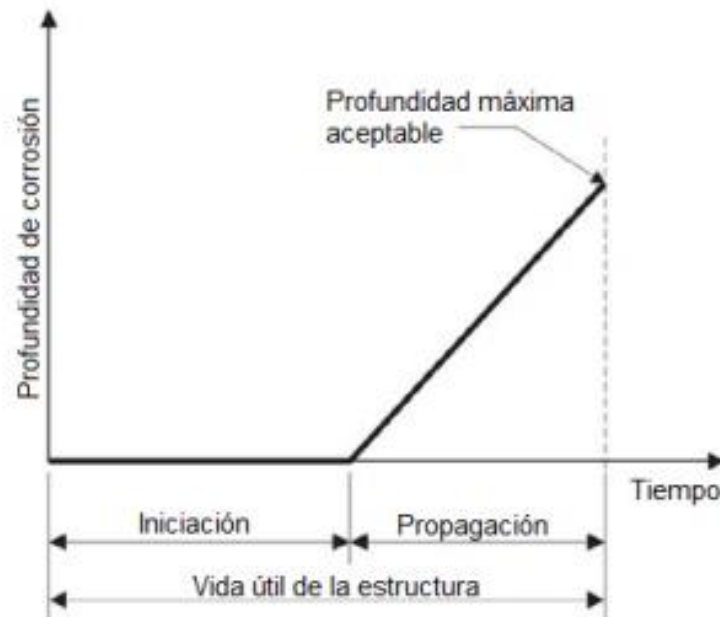


Figura 6. Modelo de Tutti del tiempo de vida útil de una estructura. (Tutti, 1982)

La fase de iniciación se termina con la despasivación del acero y da paso a la segunda fase: la propagación de la corrosión, que inicia una vez que se ha destruido la capa protectora y propaga la herrumbre por el desarrollo de las reacciones de oxidación en la superficie de las armaduras (Tutti, 1982).

Esta fase termina cuando se alcanza un estado a partir del cual las consecuencias de la corrosión no se pueden tolerar más (Bazant, 1979). La corrosión sólo tendrá lugar si están presentes el agua y el oxígeno en la superficie del acero de refuerzo (Page, 1998).

En este sentido nuevas aplicaciones han surgido desde un punto de vista preventivo. Las investigaciones actuales se dirigen hacia el desarrollo de recubrimientos de alta resistencia, como: recubrimientos anticorrosivos, resinas y pinturas. (Giúdice, 2007; Ariffin, 2015)

Un problema con los recubrimientos hechos con resinas es que son rígidos y tienen deformabilidad limitada; es decir, pueden fallar durante la relajación de los esfuerzos, durante la vida útil de la estructura. (Aggarwal, 2007)

A pesar de los grandes esfuerzos científicos y tecnológicos por brindar nuevas y mejores estructuras de concreto, los problemas debidos al deterioro prematuro amenazan el crecimiento económico, los recursos naturales y la seguridad humana. (Al-Bahar, 2003; Gjørv, 2009; 2011).

Teniendo en cuenta exclusivamente el económico, las pérdidas por deterioro prematuro del concreto, son tan representativas, que se estima un costo anual de la corrosión en todo el mundo de USD\$ 2.2. trillones, que es aproximadamente un 3% del producto interno bruto del mundo (Al Hashem, 2011)

En el contexto de innovar y proponer nuevos métodos preventivos para retardar el deterioro de las estructuras de concreto, el presente trabajo continúa una reciente línea de investigación: inyectar nanopartículas dentro de MC en estado endurecido mediante un campo eléctrico, con la finalidad de crear un efecto barrera ante el paso de los agentes agresivos.

.

2.2 Adición de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido

La adición de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido, recientemente ha sido estudiada como un método preventivo.

Este método se prefiere para crear un efecto barrera de la matriz cementante y bloquear el paso de agentes agresivos, para con ello ampliar la vida útil de la estructura de concreto.

En este sentido, algunos investigadores establecen que las nanopartículas podrían reaccionar con el Ca(OH)_2 disponible en la red de poros, para formar algunas variantes de C-S-H, que es la principal fase ligante de los materiales base cemento portland.

Hasta el momento son pocos los trabajos relacionados con el estudio de los efectos que genera el movimiento de las nanopartículas en una matriz cementante, haciendo uso de la aplicación de un campo eléctrico (Cardenas 2002; Kupwade-Patil 2013; Cruz-Moreno 2014; Fajardo 2015)

En la figura 7 se puede observar el arreglo utilizado por algunos investigadores, para inducir el movimiento de la nanopartícula con la aplicación de un campo eléctrico, y que, durante su movimiento a través de la red de poros reaccionen químicamente con el hidróxido de calcio. (Véase figura 8).

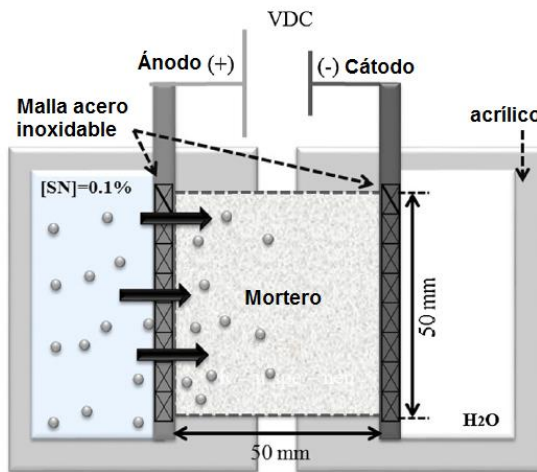


Figura 7. Arreglo para movimiento de las nanopartículas al interior de una matriz cementante en estado endurecido, aplicando un campo eléctrico. (Fajardo, 2015)

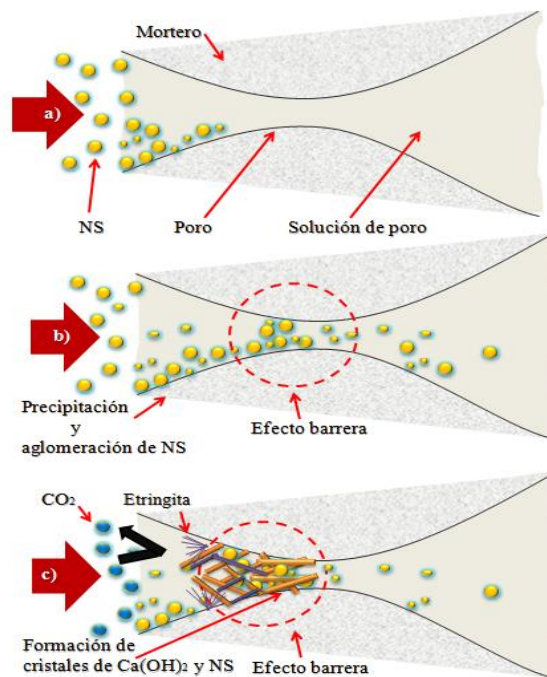


Figura 8. Esquema de la posible reacción de la nanopartícula dentro de la red de poros y su reacción química con hidróxido de calcio para formar el efecto barrera ante el paso de los agentes agresivos. (Cruz-Moreno, 2014)

Cárdenas et al., (Cardenas, 2002 , 2006, 2010 y 2011). Utilizó un tratamiento electrocinético con nanopartículas para mitigar la corrosión en concretos reforzados. Se utilizó un campo eléctrico para inducir nanopartículas a través de la red de poros y directamente hacia el refuerzo. (Véase figura 9)

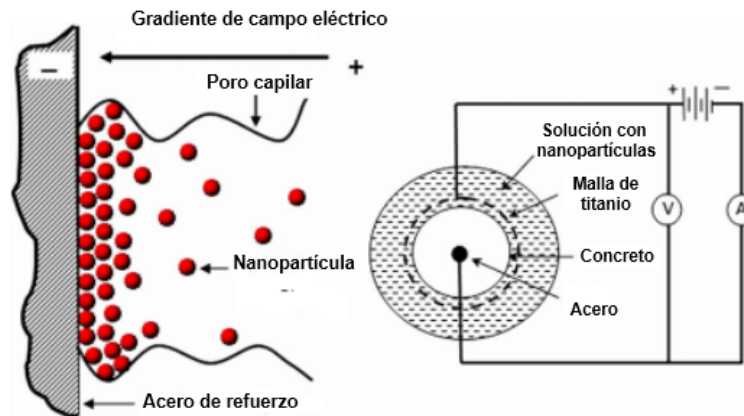


Figura 9. Concepto de transporte de nanopartículas en los poros capilares y el circuito de tratamiento electrocinético. (Cardenas, 2002; 2006; 2010 y 2011)

Esto con la finalidad de utilizar las nanopartícula como un agente bloqueador de poros, para prevenir el ingreso de cloruros. La efectividad del tratamiento se examinó, tanto para el concreto recién mezclado como para el relativamente maduro.

Algunas probetas cilíndricas de concreto reforzado fueron sometidas al tratamiento con nanopartículas, inmediatamente después de la bachada y luego expuestas a cloruros por un período de dos años.

Los especímenes tratados con esta técnica exhibieron una reducción en las tasas de corrosión por un factor de 74, en comparación con los controles no tratados. Otro conjunto de muestras fue expuesta a cloruros por un período de dos años anteriores a la aplicación del tratamiento.

Este estudio concluyó que los cambios microestructurales derivados del tratamiento fueron efectivos para la mitigación de la corrosión en muestras a edades tempranas y relativamente maduras.

Una disminución significativa de poros capilares también se identificó a la edad de 28 días después de terminar el tratamiento. La capacidad de sellado de nanopartículas de sílice migrado se mejoró con una menor cantidad de microporos de los morteros tratados.

Además, como se muestra en la figura 10, encontraron que la reacción química de la nanopartícula con la solución de poro (solución simulada en laboratorio) produjo un gel insoluble y variante un C-S-H, conocido con el nombre de plombierita.

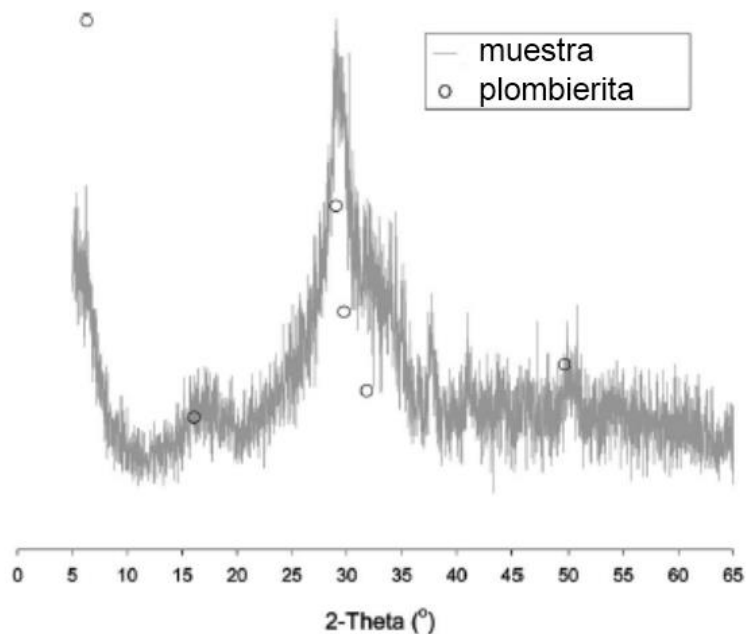


Figura 10. Difracción de rayos X, de la nanopartícula mezclada con una solución de poro simulada. (Cardenas, 2006)

Fernández et al., (Fernández, 2011) realizaron el movimiento de nanopartículas en estado coloidal, al interior de una matriz cementante, a edades tempranas, por medio de la aplicación de electrofóresis (véase figura 11)

Esta técnica generó una posible aplicación como rehabilitación para las estructuras de concreto reforzado, y para extender su vida útil. Sin embargo, al realizar la evaluación del sentido de la penetración de la nanopartículas, se observó que éste tuvo mayor desplazamiento cuando éstas se trasladaron de la zona catódica a la anódica, debido posiblemente al tipo de nanopartícula utilizada (sílice coloidal comercial).

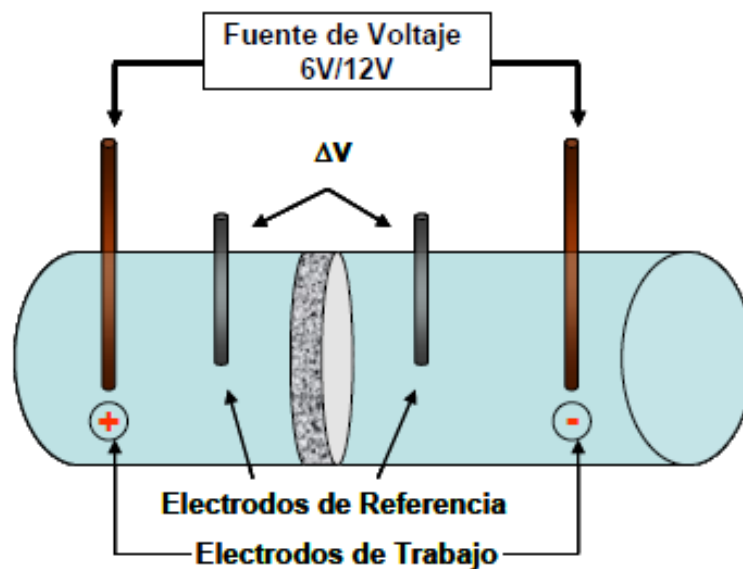


Figura 11 Diagrama general de la configuración de la celda de migración.
(Fernández, 2011)

Kupwade-Patil et al., (Kupwade-Patil, 2013) elaboraron especímenes con base en la norma ASTM G109, para simular la configuración de la cubierta de un puente que fue sometida a niveles elevados de cloruro. Se hicieron ingresar nanopartículas 24 nm (Véase figura 12) de tamaño directamente a través de la matriz de concreto usando un campo eléctrico.

La intención era utilizar las nanopartículas como agentes de bloqueo de los poros que podría impedir la migración de cloruros hacia la matriz y al acero de refuerzo. Al final de la exposición al agua salina, las muestras tratadas con esta técnica exhibieron menor corrosión. Esto debido a que las muestras tratadas presentaron una reducción del 22% en la porosidad con respecto a los especímenes de referencia.

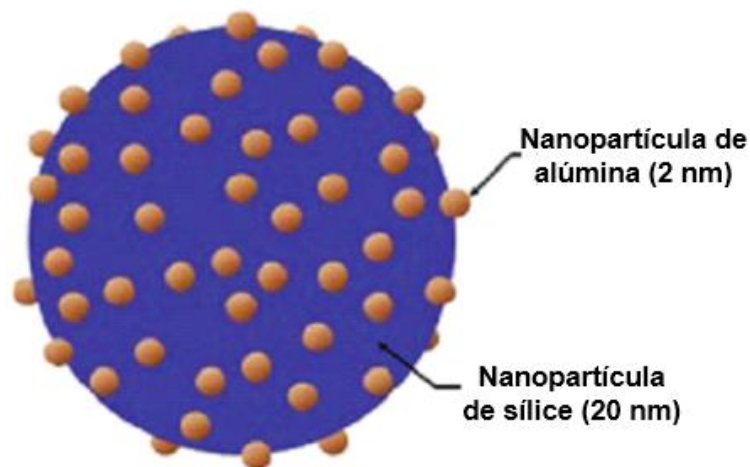


Figura 12. Nanopartícula utilizada por Kupwade-Patil et al. (Kupwade-Patil, 2013)

Cruz-Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014) analizaron la movilidad bajo campo eléctrico de NBS, obtenida por el método sol-gel, en materiales cerámicos de porosidad similar a la de una matriz de concreto convencional. Para ello, se modificó la carga electrostática de la nanopartícula agregando una suspensión de poliacrilato de amonio y distintas combinaciones de intensidad y tiempo de aplicación de la corriente.

Los resultados de Difracción de rayos X (DRX, por sus siglas en inglés) muestran un compuesto amorfo característico de un precursor del NBS. Las observaciones realizadas en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) confirman la obtención de partículas con tamaños menores que 20 nm.

Los resultados obtenidos permitieron la caracterización del mecanismo de movilidad de la nanopartícula (NS), a partir de los parámetros establecidos. Se infiere que es factible promover el ingreso de la NS hacia el interior de una MC, para propiciar el desarrollo de reacciones que disminuyen la porosidad del material.

Sánchez et al., (Sánchez, 2014) aplicaron un tratamiento electroquímico innovador para el sellado de mortero endurecido por la migración de nanosílice. La composición de la suspensión coloidal y la potencia de campo eléctrico se evaluaron como parámetros significativos de la eficiencia en el transporte.

La interacción entre la NS y la matriz cementante se caracterizó por diferentes técnicas: mediciones de resistividad eléctrica, SEM con microanálisis de EDS y porosimetría por intrusión de mercurio. Los resultados mostraron que el transporte de nanopartículas en estado coloidal, bajo la acción del campo eléctrico fue efectivo. Una interacción activa con las fases sólidas del mortero de las muestras se confirmó a partir de la disminución en el contenido de portlandita y de la menor relación calcio-silicio (Ca/Si) que se encuentra en las fases hidratadas sólidas de los morteros tratados.

Fajardo et al, (Fajardo, 2015), investigó sobre la introducción de nanopartículas base silicio (NBS), que se prepararon usando el método sol-gel, y adicionadas a matrices base cemento Portland, por medio de un campo eléctrico.

Las NBS se prepararon a partir de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ con una fracción molar de 0.105, en un medio alcalino. Por DRX y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) confirmaron que se obtuvieron nanopartículas amorfas (20-30 nm). Por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se mostraron las bandas de silicio amorfo.

Para la migración NBS, se preparó una suspensión de 0,1% en peso y se colocó en una celda, en contacto con una muestra de mortero (50 mm de diámetro, 50 mm de longitud). Se aplicó un voltaje de (10-20 VDC) durante 4 h, seguido por un período de 54 días de inmersión en agua. Durante este período, se llevaron a cabo mediciones de resistividad hasta que se observó un cambio significativo en los especímenes.

Posteriormente, las muestras fueron expuestas a una atmósfera con CO_2 , durante 7 días. Las pruebas realizadas mostraron tanto un aumento en la resistividad eléctrica como una disminución significativa en la profundidad de la carbonatación, para todos los morteros tratados con NBS.

La última conclusión se confirmó mediante imágenes de SEM, que muestran la evolución de la microestructura de la matriz, debido a la presencia de los iones de silicio.

Němeček et al., (Němeček, 2015) investigó sobre la extracción de cloruro en muestras de concreto y mostró las posibilidades de inyección de nanopartículas en conjunto con un agente hidrófobo, en estructuras de concreto armado, mediante la técnica de electromigración.

Němeček empleó pruebas de penetración de cloruro acelerado para simular la exposición de cloruros. Los especímenes de concreto se inyectaron con diferentes concentraciones de nanosílice coloidal y un siliconato. Concluyeron que es posible transportar las soluciones de nanosílice y siliconato en el concreto, a través de la aplicación de un campo eléctrico y que, una vez inyectado la nanosílice, éste puede actuar como un densificador microestructural y un reductor de la penetración de cloruros, debido a la disminución de la difusividad de los concretos tratados.

Como se ha observado en la revisión del estado del arte, la adición de nanopartículas a estructuras en estado endurecido relativamente jóvenes puede ser en el futuro una novedosa aplicación *in situ* para la prevención y/o rehabilitación de estructuras de concreto.

Sin embargo, pocos han sido los investigadores que han estudiado este rubro; pues aún quedan algunas áreas de oportunidad por explorar, en cuanto a los cambios microestructurales que sufren las MC por la adición de estas nanopartículas. Por ellos basado en técnicas de caracterización fisicoquímicas y electroquímicas podremos conocer y fundamentar efectos en el interior de matrices cementantes.

2.3 Caracterización de matrices cementantes

Recientemente se han desarrollado técnicas de caracterización, que comprenden parámetros fisicoquímicos o electroquímicos que dan evidencia de los cambios microestructurales en el concreto ,en el nivel de ingeniería.

Estas técnicas proporcionan un medio poderoso para caracterizar concreto en términos de su potencial para ser duradero, que es en gran parte una función de los materiales constituyentes y cómo éstos son procesados para producir un concreto de las propiedades deseadas.

La caracterización puede dar parámetros relacionados con la durabilidad, tales como: la permeabilidad, la conductividad, o similares; en otros casos, pueden brindar datos indirectos de la durabilidad, tales como: un índice de permeabilidad o porosidad o propiedad química del concreto que proporcionan una indicación de potencial durabilidad.

En resumen, se ofrece a continuación un breve estado del arte de las técnicas de caracterización utilizadas en la presente investigación.

2.3.1 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS)

Mediante el uso de EIS, las propiedades dieléctricas pueden estar correlacionadas con la porosidad y difusividad (Liu, 1999) y la impedancia eléctrica, correlacionada con la movilidad iónica (Díaz, 2006).

En una muestra totalmente saturada, la conductividad eléctrica es electrolítica y depende principalmente de la geometría y la composición de la estructura de poro y las características de las materias primas del concreto.

La conductividad eléctrica de la mayoría de los agregados comunes, tales como la arena sílica y el granito, es extremadamente baja e insignificante, en comparación con la conductividad de la pasta de cemento (Wee, 1999).

La pasta de cemento se forma por diferentes productos de hidratación, principalmente hidratos de silicato de calcio e hidróxido de calcio; y por una red de poros llena de diferentes iones alcalinos. De la misma manera como los agregados, los productos de hidratación pueden ser considerados como aislantes.

Así, la conductividad global del concreto está relacionada con el flujo de iones a través de la red de poros, que proporcionan caminos de baja impedancia eléctrica para la conducción del electrolítico.

La impedancia compleja de un circuito de corriente alterna (AC) es una medida de su resistencia eléctrica tanto dentro como fuera de fase con la alimentación. En una prueba de EIS, se aplica una señal de AC a diferentes frecuencias, para determinar la respuesta correspondiente de un material; proporcionando información sobre su macro y microestructura.

Mediante el análisis de espectros de impedancia denominados diagramas de Nyquist, que muestra la relación entre la resistividad, Z' (impedancia real), y, Z'' (impedancia imaginaria), a su vez, pueden construirse circuitos eléctricos equivalentes, normalmente integrados por elementos tales como resistencias y capacitores, para dar la misma respuesta como los espectros de impedancia medidos (Feliu, 1998).

El significado físico y la relación entre los parámetros microestructurales y eléctricas del concreto ha sido discutido por Song (Song, 2000)

En un concreto o mortero estándar hay tres posibles caminos para la conducción entre dos puntos: caminos continuos (CC); es decir, los poros capilares, que dominan las propiedades de transporte; caminos discontinuos (CD) son conductos o poros que son interrumpidas y bloqueados en ciertos puntos y caminos aislados (CA) que son materiales altamente resistivos (agregados y partículas de pasta de cemento). Como se muestra en la figura 13.

Un circuito eléctrico equivalente se muestra en la Fig. 14, que se basa en las rutas de transporte ideales en la figura 13. Algunos elementos eléctricos relacionados con las interacciones entre la muestra y los electrodos también se incluyen (Sánchez-I, 2008, Jain, 2011).

Además del circuito equivalente para el concreto mayor definido por (Song, 2000) R_0 es la resistencia eléctrica de electrolitos entre los electrodos de equipos y el mortero muestra y R_3 y C_3 son la resistencia y la capacitancia de la interfaz espécimen-electrodo. El CC conducirá electricidad de la misma manera como una resistencia y están representados como R_1 .

Los CA no conducirán la corriente directa en absoluto, pero, de la misma manera como un capacitor de placas, conducirá la corriente alterna a frecuencias más altas y se representa como C_1 . Los CD conducirán alguna corriente directa, pero también tiene capacitancia y está representado por R_2 y C_2 .

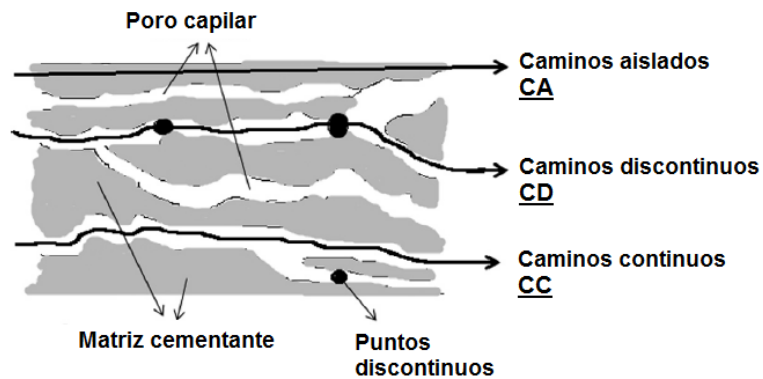


Figura 13. Representación esquemática de la microestructura de un concreto
(Lizarazo-Marriaga, 2014)

Bajo condiciones experimentales normales, los resultados del espectro de impedancia del concreto saturado o muestras de mortero dan dos semicírculos claramente identificados como se ve en la Fig. 15 (Cabeza, 2002).

En ese gráfico, el tamaño y las características de las curvas están íntimamente relacionados con el comportamiento capacitivo de los materiales. A frecuencias intermedias (aquellas mayores que 10^3 o 10^4 Hz, dependiendo de cuan cerrados son los poros) la impedancia del electrolito a través tanto de los poros continuos y discontinuos CC y CD de la matriz son significativos.

A alta frecuencia las propiedades dieléctricas de los morteros dominan en frecuencias superiores a 10^5 Hz. Las frecuencias entre 100 y 10^4 Hz son afectadas por el comportamiento de la interfaz electrodo-electrolito.

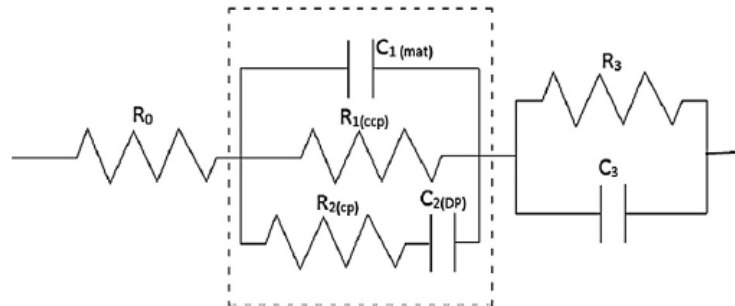


Figura 14. Circuito eléctrico equivalente usado para el análisis de EIS (Song, 2000)

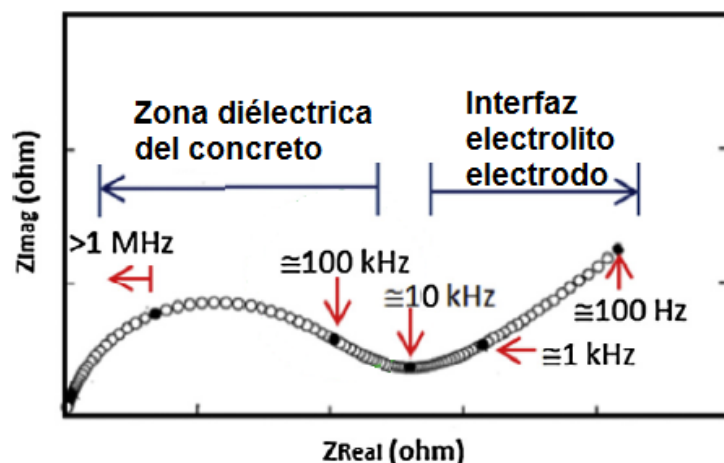


Figura 15. Diagrama de Nyquist típico para un concreto o mortero (Lizarazo-Marriaga, 2014)

En este contexto, Keddam et al., (Keddam, 1997) estudiaron la aplicación de EIS en el rango de altas frecuencias, con la finalidad de determinar el origen de las constantes de tiempo y su relación con las propiedades dieléctricas de pastas de cemento portland.

Se concluyó que la constante dieléctrica de la pasta de cemento puede ser determinada sólo cuando las mediciones de impedancia son realizadas para frecuencias superiores a 8 MHz.

Andrade et al., (Andrade, 1999) utilizó la EIS medida en la gama de altas frecuencias de 15 MHz a 10 kHz para monitorear el proceso de fraguado de pastas de cemento portland con contenidos de puzolanas y de diferentes relaciones agua/cemento.

Mediante el análisis de los diagramas de Nyquist calcularon las constantes dieléctricas, que disminuyeron cuando la relación agua/cemento incrementó, lo que confirma su relación con la variación de la fracción sólida por volumen dentro de la MC. Concluyeron que la evolución de estos parámetros puede explicarse en términos del proceso de endurecimiento de la pasta de cemento.

Song (Song, 2000) propuso un modelo de circuito eléctrico equivalente para la aplicación de EIS con concretos, que contiene parámetros como: la resistencia de los microporos conectados continuamente en el concreto; la resistencia de los microporos discontinuos, bloqueados por capas de pasta de cemento; y la capacitancia de las capas de pasta de cemento que bloquea los microporos conectados de forma discontinua en el concreto.

El modelo propuesto puede explicar con éxito los fenómenos experimentales observados por otros investigadores, y demuestra su correlación entre las constantes dieléctricas de la EIS con los cambios microestructurales de matrices cementantes.

Pérez (Perez, 2002) presenta la técnica de EIS como una herramienta para el estudio del proceso de corrosión en concreto, con una revisión breve de los fundamentos de la técnica y diversos estudios con propuestas de modelos de circuitos eléctricos e interpretación de resultados. Muestra las ventajas del uso de EIS para la estimación del grado de corrosión, propone modelos y mecanismos del proceso de corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto, además presenta la interpretación de los diagramas obtenidos de Nyquist y BODE para muestras de concreto reforzado.

Cabeza et al., (Cabeza, 2002) estudió la relación entre la estructura de los poros y las propiedades dieléctricas de pastas de cemento. Utilizó mediciones de EIS en el rango de alta frecuencia (10 kHz-15 MHz) para pastas de cemento con una estructura de poros totalmente desarrollado el tiempo de curado mayor a 28 días y para pastas con un curado menor a 15 días.

Mediante los resultados de EIS modelaron circuitos eléctricos equivalentes para correlacionarlos con las distintas interfaces presentes en la MC como: porosidad abierta, porosidad cerrada y la pasta de cemento. Encontró que las propiedades dieléctricas reflejan claramente el desarrollo de la estructura de poro y el grado de ocupación de poros por electrolito.

Koleva et al., (Koleva, 2008) estudiaron la correlación entre los cambios microestructurales y las propiedades eléctricas y electroquímicas de morteros y concretos reforzados.

Exploraron las alteraciones de la microestructura de matrices cementantes por medio de EIS, analizando la correlación de las constantes de tiempo con la evolución de la porosidad, diámetro de poro y distribución de tamaño de poro en la MC. Los resultados indican que las propiedades dieléctricas de los morteros se pueden relacionar con la microestructura de la MC, así como con procesos de corrosión.

Díaz et al., (Díaz, 2008) estudiaron muestras de mortero saturados con diferentes soluciones (agua desionizada, 0,5 M NaCl y 1 M NaCl) para cuantificar los cambios microestructurales inducida por la erosión del concreto en soluciones casi neutras que contienen cloruros. El estudio se basa en las técnicas físicas y electroquímicas.

Se emplea porosimetría por intrusión de mercurio para cuantificar la porosidad y la distribución del tamaño de poro, y espectroscopia de impedancia electroquímica como un método no destructivo técnica capaz de dar información sobre los cambios estructurales. La EIS se utilizó en la gama de frecuencia 10^{-2} a 10^2 MHz se emplea con éxito para seguir la formación de las sales de Friedel y del desarrollo de la red de poros en los morteros.

Ortega et al., (Ortega, 2013) investigó la microestructura de morteros hechos con un cemento Portland ordinario y escoria de cemento. Estos morteros fueron expuestos a cuatro diferentes temperaturas constantes y ambientes de humedad relativa durante un período de 180 días. Mencionan que los parámetros de EIS hacen posible analizar la evolución de la formación de la fracción sólida para los morteros estudiados y sus resultados se han confirmado con los obtenidos usando porosimetría de intrusión de mercurio.

Lizarazo et al., (Lizarazo-Marriaga, 2014) utilizaron la EIS para investigar el efecto de la zona de transición interfacial (ITZ) sobre las propiedades relacionadas con el transporte de morteros de cemento Portland. La ITZ entre la pasta de cemento y el agregado ofrecen una vía importante para el transporte de cloruro lo que provoca la corrosión del acero de refuerzo.

Los experimentos de EIS se utilizaron para determinar cómo las propiedades de transporte están influenciadas por la microestructura. La resistencia a la compresión, la porosidad capilar, cloruro de la migración y la impedancia se midieron en varias mezclas de mortero que tenían diferentes tamaños de agregados a una fracción agregada constante.

Se ajustó un modelo de circuito equivalente a los espectros de impedancia experimental con el fin de obtener las propiedades eléctricas de los resultados de EIS. Los parámetros de los circuitos equivalentes (resistencias y capacitancias) se correlacionaron con las condiciones físicas de la microestructura del material.

Los resultados mostraron una clara relación entre las propiedades de transporte físicos y el modelado de elementos del circuito equivalente. Esto proporciona una explicación para la impedancia eléctrica del mortero a lo largo caminos conductores y no conductores.

Como se ha visto en el análisis de bibliografía para la EIS, los espectros obtenidos, denominados diagramas de Nyquist, donde los valores de resistencias y capacitancias pueden asociarse con la microestructura de la MC, si se involucra la geometría de los morteros y/o concretos se pueden obtener valores como la resistividad, que en la actualidad es un indicador de durabilidad para estructuras de concreto reforzado.

2.3.2 La resistividad eléctrica en materiales base cemento Portland

Los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS pueden asociarse con los cambios microestructurales en la MC, donde el valor de R_e puede correlacionarse con los poros permeables, así como con el valor de resistividad de las probetas. En términos muy generales, a mayor resistividad menor será la porosidad, por lo que es de esperarse que los especímenes tratados con NBS presenten mayor resistividad. (Véase figura 16)

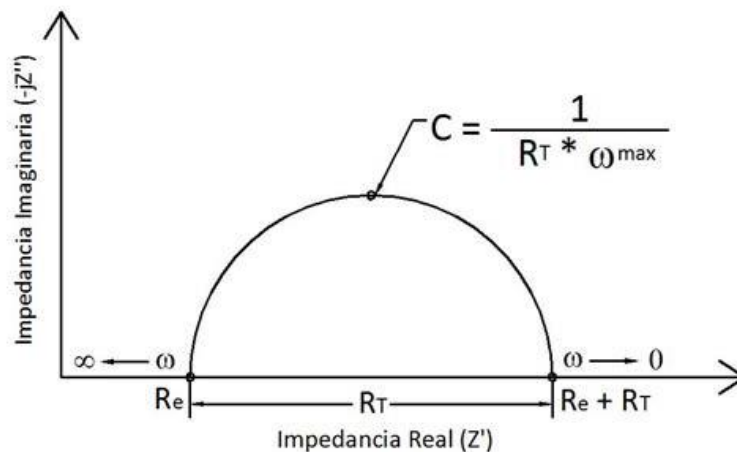


Figura 16. Diagrama de Nyquist

Para el cálculo de la resistividad (ρ) mediante la siguiente expresión:

$$\rho = (R_e + R_t) * (A/L), \text{ ohms.cm}$$

Ecuación 1

Donde: R_e es la Máxima transferencia de carga, A , el área transversal del espécimen. L la longitud del espécimen y ρ la Resistividad. Esto permitirá contar con mayor información acerca de las variaciones microestructurales en la MC en estudio.

En el mismo orden de ideas, Alexander et al., (Alexander, 2015) en este artículo revisó el estado actual sobre la predicción de la vida útil y de las pruebas de rendimiento de las estructuras de concreto, mencionando la resistividad como un parámetro electroquímico útil del concreto, ya que al conocer los valores de resistividad es posible relacionarla con la penetración de líquidos y difusividad de iones a través de materiales porosos. Indica que la resistividad en las matrices cementantes es relativamente fácil de medir y se utiliza a menudo como una medida indirecta de la probabilidad de corrosión y la velocidad de corrosión.

Andrade et al., (Andrade, 2010), mencionó en su investigación que existe un creciente interés en el desarrollo de modelos para la predicción de la vida útil. Recientemente se incorpora una propuesta basada en la resistividad eléctrica para calcular tanto el periodo de iniciación y propagación, así como para predecir el envejecimiento del concreto.

Es decir, como un indicador de la durabilidad e incluso puede ser relacionado con la eficiencia del curado. Los modelos están basados en que la resistividad es una propiedad en función del sistema poroso del concreto, de su grado de humedad y de las condiciones de saturación. Indica que es posible encontrar las relaciones entre difusividad y la resistividad, vinculando esa información con la microestructura del concreto y la resistencia al transporte de iones. Además, concluye que es posible diseñar mezclas de concreto durables basados en mediciones de resistividad.

En general, las investigaciones señalan que la resistividad eléctrica del concreto es un parámetro indicador de la durabilidad, efectiva para evaluar el riesgo de corrosión del acero, particularmente cuando la corrosión se induce por agentes agresivos del medio de exposición; así mismo, se han asociado valores de resistividad eléctrica con la probabilidad o riesgo de corrosión del acero de refuerzo, como puede observarse en la tabla 4. (Fajardo, 2015; Cruz-Moreno, 2014; Andrade, 2014; Morris, 2008; Lübeck, 2012; Broomfield, 2004)

Tabla 4 Rangos de resistividad relacionados con el riesgo de corrosión.
(Broomfield, 2004, Morris, 2008; Lübeck, 2012, Cruz-Moreno, 2014; Andrade, 2014, Fajardo, 2015)

RESISTIVIDAD (kΩ· cm)	RIESGO DE CORROSIÓN
<20	Despreciable
10 a 20	Baja
5 a 10	Alta
<5	Muy alta

En particular, el parámetro de la resistividad fue un valor muy importante para esta investigación. Como se ha visto en la revisión de la bibliografía, la resistividad está relacionada con la resistencia de transporte de iones, conocer los valores de resistividad puede dar pie a comparar los morteros de referencia y tratados con nanopartículas a ensayos como sortividad, porosidad y carbonatación, evaluando así el efecto barrera provocado por las NBS.

2.3.3 Sortividad

La permeabilidad del concreto al agua y, por lo tanto, a sustancias agresivas, es un factor de gran importancia dentro de los nuevos criterios para evaluar la durabilidad del concreto, más que únicamente el valor de la resistencia mecánica (Basheer, 2001, Bickley, 2006,)

Actualmente el desarrollo de varios métodos de prueba para evaluar las características de absorción capilar en concreto, existe un mayor interés en relacionar la durabilidad del material con esta propiedad de transporte de fluidos (Dhir, 1987, Romer, 2005)

La sortividad, propiedad que describe la velocidad de absorción capilar de un material poroso cuando se expone a una fuente de agua, es un parámetro determinante de la calidad del recubrimiento del concreto armado y tiene relación directa con su vida útil (TC116-PCD, Bentz, 2001, Giúdice, 2007, ASTM-C-1585)

La sortividad está relacionada con la difusividad hidráulica, que se emplea para modelar el transporte de humedad en un medio poroso y puede determinarse por tres métodos: 1º, a partir de la relación entre el coeficiente de absorción y el contenido inicial de agua; 2º, a partir de perfiles de humedad en estado estacionario y requiere de saturación capilar y 3º, a partir de perfiles de humedad transitorios. (Janz, 2000)

En la figura 17 se observa una gráfica típica de sortividad, donde se evalúan distintas mezclas de cemento y se expone la penetración del agua contra la raíz del tiempo. Esta forma de expresar el tiempo permite visualizar más fácilmente el ritmo de penetración y, sobre todo, permite calcular una pendiente o velocidad de avance del frente húmedo hacia el interior.

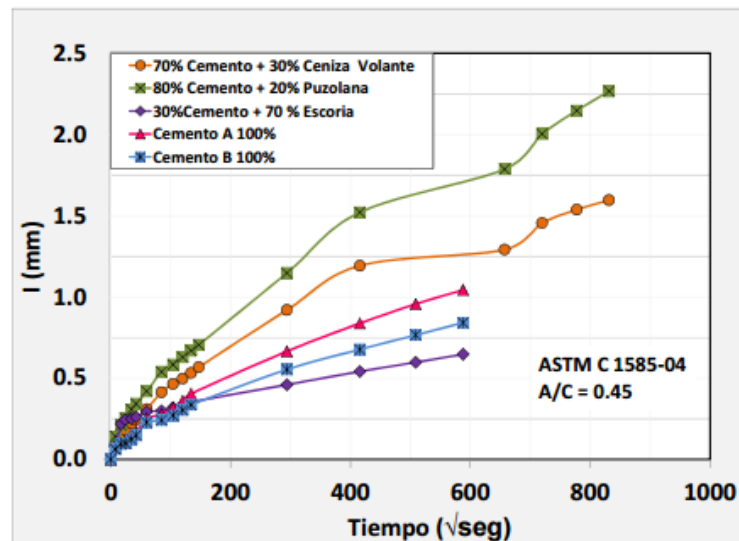


Figura 17. Penetración de agua por absorción capilar, para diferentes tipos de cementantes, para una relación agua/cementante constante de 0.45.

En este contexto, Taus (Taus, 2010) trabajó en la determinación de la absorción capilar en concretos de diferentes proporcionamientos, elaborados con agregados naturales y reciclados y analizando comparativamente la variación en la sortividad existente entre los mismos.

Encontró que la tasa de absorción determinada para concretos de diferente resistencia, pero elaborados con el mismo agregado aumenta, conforme aumenta la relación agua/cemento.

Por otro lado, la sortividad en los concretos con la misma relación agua/cemento, pero con distintos agregados, aumenta para el caso de los elementos fabricados con agregados reciclado Vs los de agregado natural.

Estos valores de sortividad los correlaciona para escoger un porporcionamiento que presente un buen comportamiento desde el punto de vista de durabilidad.

Khazandi et al., (Khanzadi, 2010) Investigaron el mecanismo de los efectos de nanopartículas sobre la resistencia a la absorción de agua y capilaridad de concretos de referencia y tratados con nanopartículas, midiendo la sortividad. Supone que éstas se dispersan uniformemente, los productos de hidratación difunden y envuelven las nanopartículas como núcleo.

Las nanopartículas, al reaccionar con los cristales Ca(OH)_2 como material puzolánico, hacen que la matriz de cemento sea más homogénea y compacta, reduciendo la sortividad con el bloqueo de los tubos capilares, para permitir mejoras en cuanto a la resistencia a la absorción de agua.

Juárez et al., (Ruiz, 2011) investigó la difusividad hidráulica de diferentes tipos de concretos basada en sortividad y en perfiles de concentración de humedad. Menciona que la sortividad es una propiedad que describe la velocidad de absorción capilar de un material poroso expuesto a una fuente de agua y éste es un parámetro determinante de la calidad del recubrimiento del concreto armado.

Para el caso particular de esta investigación, al conocer los valores de sortividad de los especímenes tratados y de referencia, es posible correlacionarlos con la difusividad hidráulica, pero también con lo porosidad; es decir, con los poros capilares, si los principales problemas de difusión se dan por el transporte de iones por este tipo de poros. Por ello, también sería importante evaluar qué tipo de poros está bloqueando las nanopartículas que se piensan inyectar hacia el interior de MC.

2.3.4 Porosimetría por fisisorción de Nitrógeno

Cruz-Moreno et al (Cruz-Moreno, 2014) y Fajardo et al, (Fajardo, 2015) evaluaron la evolución microestructural de morteros endurecidos a los cuales se les inyectó una solución con nanopartículas, mediante fisisorción de N_2 y los comparó con especímenes de referencia.

Encontraron que las muestras de referencia presentaban una porosidad en el intervalo de 3-4 nm, con un comportamiento unimodal, dentro de la zona mesoporosa. Los resultados obtenidos indicaban que la nanopartícula reaccionaba químicamente dentro de la red de poros, y promovían un bloqueo de poros en la zona mesoporosa (que son los responsables de la permeabilidad).

Los resultados en ambos trabajos indicaban que los especímenes de referencia presentaban una porosidad en el intervalo de 2 a 4 nm, con un comportamiento bimodal, destacando la zona de mesoporos (< 50 la nm), mientras que en las muestras tratadas con nanopartículas se observaba que éstas promovían una disminución en dicha porosidad.

Debido a que esta porosidad es la principal fuente de difusión, el tratamiento con nanopartículas resultaba benéfico para la matriz cementante, en cuestión de durabilidad.

En las figuras 18 y 19 se pueden observar los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno, donde se evidencia claramente una disminución de la porosidad en los especímenes tratados con nanopartículas.

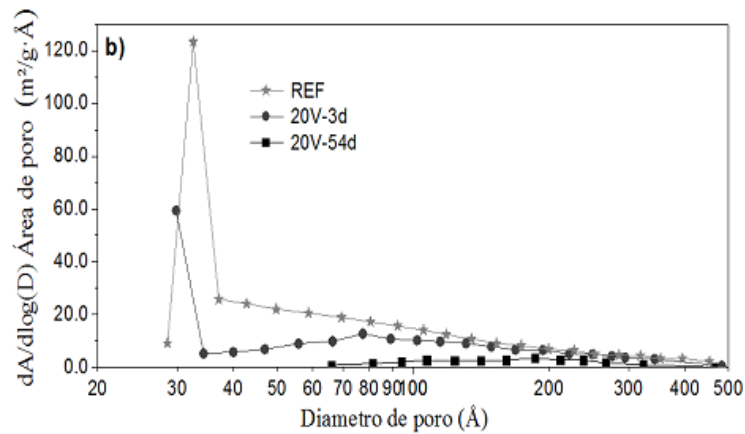


Figura 18. Determinación del tipo de poro en mortero de referencia y tratados con nanopartículas. (Fajardo, 2015)

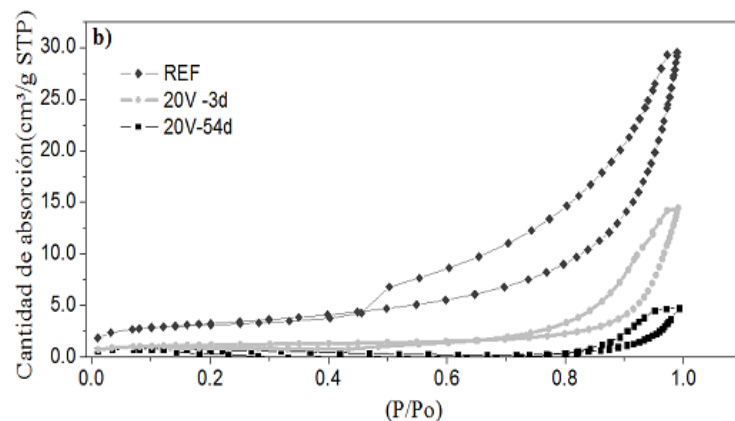


Figura 19. Isotermas de absorción obtenidas de morteros de referencia y tratados con nanopartículas. (Fajardo, 2015)

El conocimiento de la porosidad de los morteros, en especial para esta investigación, radica en conocer el tipo de poros bloqueado por las NBS; ya que, como se ha mencionado anteriormente, los mesoporos son los que rigen los mecanismos de difusión. Es de esperarse que las nanopartículas bloqueen poros comprendidos entre 2 y 50 nm. En general hemos hablado de técnicas de caracterización en MC que brindan parámetros fundamentales acerca de la microestructura, y una forma de reafirma estos cambios es evidenciándolos con micrografía óptica, observando en imágenes la evolución microestructural.

2.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Stutzman (Stutzman, 2004), en su investigación indica que el uso del microscopio electrónico de barrido con microanálisis de rayos X permite el estudio de clinker y de cementos, permitiendo medir y cuantificar con mayor precisión las fases superficiales, así como la composición química de los diversos constituyentes en un mortero.

Los resultados obtenidos por medio de imágenes de SEM son representativos e incluso pueden diferir significativamente por los cálculos de Bogue. Los resultados obtenidos por SEM y EDS se están aplicando para desarrollar y correlacionar con mayor exactitud las propiedades del cemento y propiedades de desempeño ingenieril.

Scrivener (Scrivener, 2004) menciona en su artículo, que durante los últimos 20 años, la imagen de electrones electrodispersados en superficies pulidas se ha consolidado como un método para el estudio de la microestructura del cemento y del concreto.

La técnica tiene muchas ventajas, incluyendo la visualización representativa de secciones transversales con una gama amplia de aumentos y contraste. Sin embargo, también tiene algunas limitaciones, como observar una sección bidimensional de una estructura tridimensional, que es algo que tiene que tenerse en cuenta al momento de los análisis.

Concluye que, a pesar de la naturaleza heterogénea de la MC, es posible obtener medidas cuantitativas entre la microestructura y las propiedades del material.

Nili et al, (Nili, 2015) utilizó la técnica de SEM y EDS para investigar el efecto que ocasionaban nanopartículas de sílice y alúmina en pastas de cemento y en la zona interfacial. Mediante las imágenes obtenidas y los análisis químicos, pudieron correlacionar los cambios en la microestructura de los especímenes con nanopartículas con las mejoras en las propiedades físicomecánicas con respecto a los especímenes de referencia.

En la figura 20, se observan micrografías de la investigación de Cardenas et al. (Cardenas, 2010) donde hizo inyectar nanopartículas a morteros endurecidos por medio de un campo eléctrico, y con el apoyo del SEM evidenció la densificación de la MC de los especímenes tratados con nanopartículas, con respecto a las muestras de referencia.

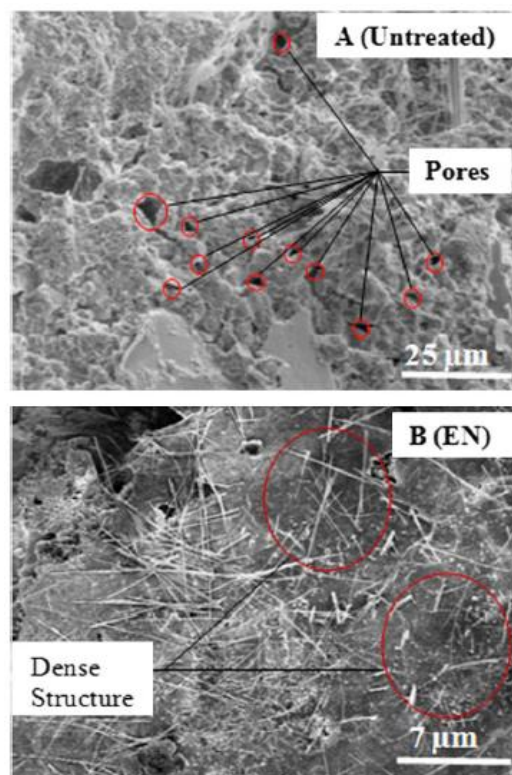


Figura 20. Micrografías A) mortero de referencia vs B) mortero tratados con nanopartículas mostrando una densificación de la MC. (Cardenas, 2010)

Otros autores coinciden con la grandes ventajas que presenta esta técnica de caracterización en matrices cementantes, Farzadnia et al., (Farzadnia, 2015), evidenciaron con imágenes de SEM y microanálisis EDS la densificación de matrices cementantes que contenían nanopartículas,

Fajardo et al., (Fajardo, 2015) también evidenciaron cambios en morteros tratados con nanopartículas y mediante imágenes de SEM mostraron posibles cristales formados por las nanopartículas, y para ratificar su evidencia realizaron microanálisis puntuales EDS para conocer la composición química (Véase fig. 21). En general, investigadores como Said et al, (Said, 2012), Diamond (Diamond, 2004), Sahu et al, (Sahu, 2004) coinciden en la importancia de conocer la microestructura de las matrices cementantes mediante imágenes de electrones electrodispersados y ver cómo es posible correlacionar las imágenes y análisis EDS con las propiedades en el nivel macro.

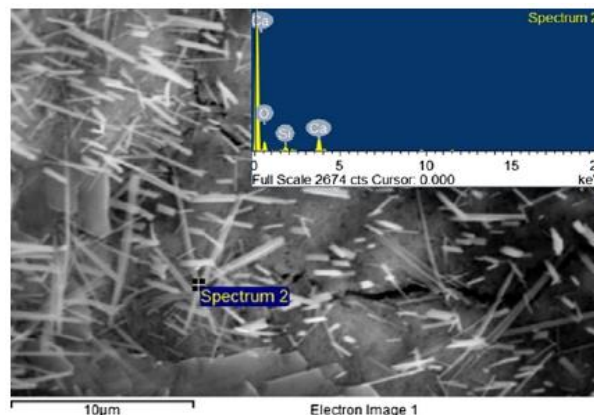


Figura 21. Imagen de SEM y análisis puntual de EDS de cristales formados por la nanopartícula dentro de la matriz cementante. (Fajardo, 2015)

La aplicación de la propia técnica en esta investigación pretende confirmar y evidenciar la densificación de los especímenes tratados con nanopartículas y observar los nuevos geles formados por la reacción química de la NBS, con el hidróxido de calcio presente en la MC y, adicionalmente, realizar microanálisis puntuales cuando se localicen dichos geles para conocer su composición química, para así fundamentar la formación del efecto barrera.



Capítulo 3

Capítulo 3

Desarrollo

Desarrollo

Experimental

Experimental

3.1 Esquema de etapas del desarrollo experimental

En este capítulo se describen los detalles del procedimiento experimental efectuado en las diferentes etapas de esta investigación, que se requirieron para cumplir los objetivos planteados anteriormente, con el fin de que todos los ensayos realizados durante este periodo, puedan ser reproducibles en futuros estudios.

Para una mejor comprensión de la parte experimental, en la figura 22 se presenta una línea del tiempo, las etapas del proyecto, desde la síntesis de NBS, la fabricación de morteros, el tratamiento electrocinético con NBS, la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los especímenes tratados, hasta la exposición carbonatación acelerada.

En donde: D_0 es la recolección de muestras previo al tratamiento electrocinético, D_1 es la recolección inmediatamente después del tratamiento, D_{14} , D_{28} y D_{60} son tomas de muestras después del tratamiento electrocinético y que fueron llevadas a su caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y porosimetría por fisisorción de nitrógeno, con la finalidad de evidenciar los cambios microestructurales que ejerce la NBS dentro de la matriz cementante.

La caracterización electroquímica de los morteros fue constante a partir de la inyección de las nanopartículas hasta 60 días.

El procedimiento corresponde tanto para muestras tratadas con nanopartículas y especímenes de referencia.

Cabe destacar que todos los especímenes fueron puestos en inmersión en agua y solo fueron retirados periódicamente para su monitoreo por EIS, la cual es una prueba no destructiva y que permite utilizar el espécimen a lo largo del tiempo determinado.

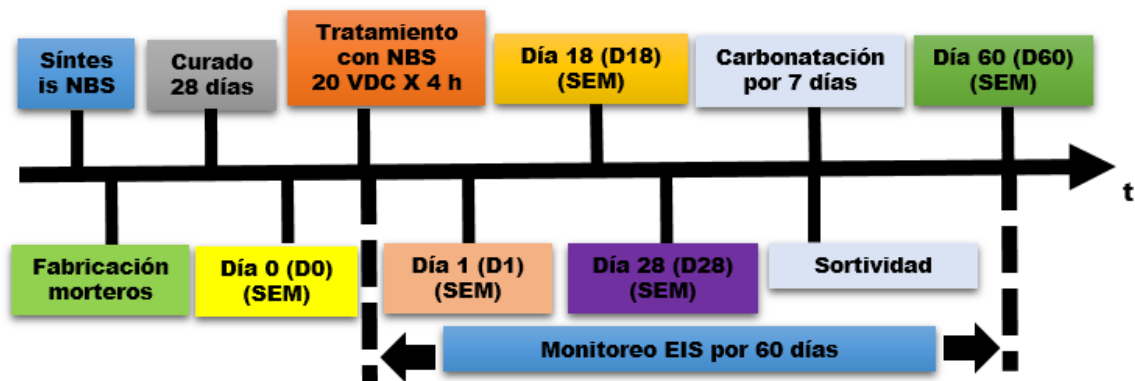


Figura 22. Esquema de etapas del desarrollo experimental.

3.2 Síntesis de nanopartículas base Silicio

Para esta investigación se sintetizaron nanopartículas por el método sol-gel, el proceso involucra la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sólido para formar una red en una fase líquida continua (gel).

Como precursor de la síntesis de nanosílice, se utiliza el tetraetóxido de silicio (TEOS). Los procesos de síntesis por sol-gel pueden ser simplificados en cuatro etapas (Park, 2002): 1) hidrólisis; 2) condensación y polimerización de monómeros para formar partículas; 3) crecimiento de partículas; y 4) aglomeración de partículas, seguidas por la formación de redes y subsecuentemente estructura gel. Las etapas del proceso sol-gel para el sistema TEOS-Etanol-Agua se ejemplifican en la figura 23.

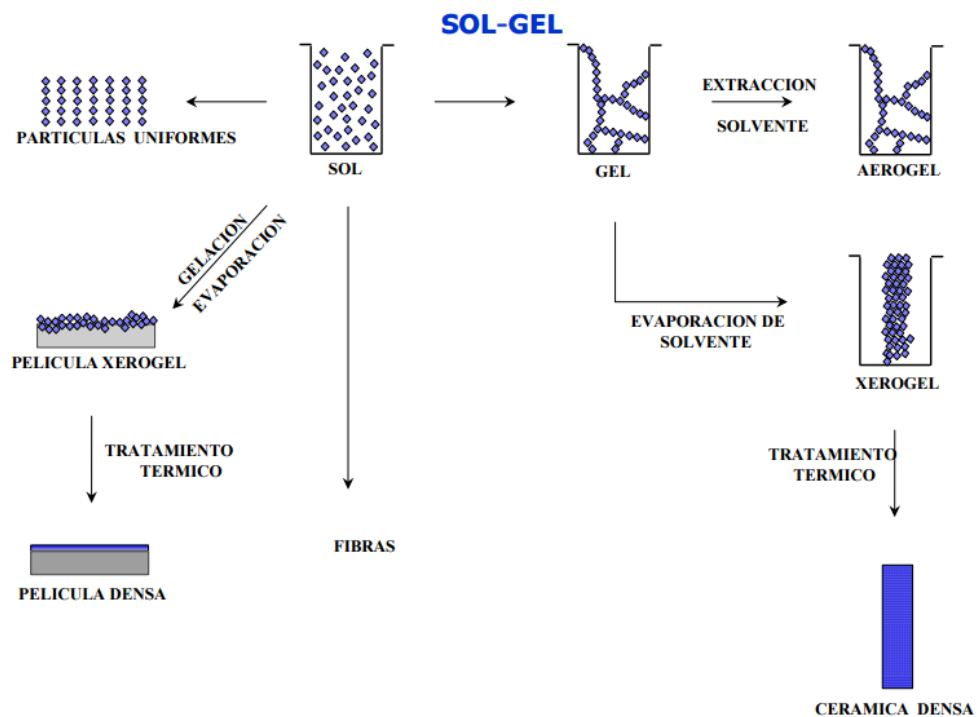


Figura 23. Representación esquemática del proceso sol-gel. (Buckley, 1994)

En el proceso de síntesis por sol-gel, la hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol. La hidrólisis parcial del sistema TEOS-Etanol-Agua incluyen grupos de SiOH (silanoles), y grupos de Si(OC₂H₅) (etoxis).

El producto de este proceso es un alcogel (gel preparado con TEOS), que es un polímero de sílice, el cual condensa en la presencia del etanol. Al finalizar la transición sol-gel, la fase solvente es removida con la evaporación ordinaria para generar xerogeles, o con una evacuación hipercrítica para formar aerogeles.

Cuando se seca el gel se forma una sílice microporosa, la cual puede ser hidrofóbico o hidrofílico dependiendo del grado de reesterificación que ha experimentado la superficie interna

La síntesis de NBS se realizó con base en el procedimiento reportado por Cruz Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014) y que se describe a continuación:

Los reactivos de partida fueron etanol: (CH₃CH₂OH, 95%, Sigma Aldrich) como solvente, tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 99%, Sigma Aldrich) como precursor del silicio e hidróxido de amonio (NH₄OH, Sigma Aldrich) como catalizador de hidrólisis. La síntesis consistió en adicionar en un matraz 50 ml de etanol y calentarlo hasta 70°C (véase figura 24) con agitación mecánica vigorosa.

Al alcanzar la temperatura de reacción se agregaron 20 ml de TEOS (en la reacción de hidrólisis. Cada molécula de TEOS da teóricamente una molécula de Si(OH)₄) y se mantuvo con reflujo durante los siguientes 30 min. Posteriormente se adicionó 1 ml de NH₄OH y 30 min después se añadieron 12 ml de H₂O desionizada y se continuó con la agitación durante una hora.

Después se adicionó gota a gota NH_4OH , hasta obtener un gel transparente. En este punto se detuvo el reflujo, pero se continuó el calentamiento durante 24 h, con el fin de evaporar la mayor cantidad de solvente y trazas de agua. El gel obtenido se colocó en un crisol para secarlo a 110°C durante 24 h. Los sólidos obtenidos se trituraron para obtener un polvo fino que será denominado nanopartículas base silicio (NBS).



Figura 24. Las diferentes etapas del método de sol-gel durante la síntesis de nanopartículas base silicio a 70°C .

3.3 Fabricación de morteros

Para la fabricación de los especímenes se utilizó un **Cemento Portland Ordinario (CPO 40)** con el objetivo de disminuir variables, debido a que este cemento posee menor cantidad de adiciones minerales. Este cemento cumple lo especificado en la norma mexicana (NMX-C-414-ONNCCE), porque está compuesto por un 90 ó 95% de clínker y yeso, marcando el resto como componentes minoritarios.

La caracterización fisicoquímica del cemento se hizo en un trabajo previo reportado por Cruz-Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014), según se establece en la norma ASTM (ASTM-C-150).

Los agregados para la elaboración de los morteros con cemento portland, se utilizó una arena estándar comercial de sílice de Ottawa, compuesta de granos redondeados de cuarzo casi puro, con un tamaño de partícula de 1.18 mm a 150 μm , como se establece en la norma (ASTM-C-778)

Para evitar la intrusión de iones, se optó por emplear agua desionizada para la elaboración de los especímenes de mortero, ya que cumple la norma (NMX-C-122-ONNCCE 2004)

En la tabla 5 se presenta el porporcionamiento de los especímenes cilíndricos de 5 cm de diámetro por 5 cm de largo, fabricados en este trabajo. Para cada uno de ellos la mezcla, colado y curado de los morteros se realizó tomando como base las normas ASTM (ASTM-C-187 2010, ASTM-C-192 2012, ASTM-C-305 2006). La finalidad de estudiar este tipo de matrices cementantes es favorecer el movimiento de las NBS.

Tabla 5. Porporcionamiento de morteros fabricados con relación a/c= 0.65

MATERIAL	CANTIDAD (kg/m³)
Cemento	300
Agua	195
Arena	825

Al término del colado, cada espécimen se dejó fraguar durante un periodo de 24 h; luego se procedió a desmoldar y colocar en un curado en inmersión en agua durante un periodo de 28 días, a temperatura ambiente.

Para este proyecto se propuso un diseño cilíndrico, por la facilidad de acomodo en las celdas de acrílico disponibles en el laboratorio (véase punto 3.4.) y una relación a/c alta, con valor de 0.65, con la finalidad de estudiar matrices cementantes con un rango de porosidad accesible al agua entre 15 y 22%. Aunque en teoría serían matrices cementantes de baja calidad, se compensa con el consumo y tipo de cementante de 300 kg/m³. El concepto era inyectar las NBS, sí en MC porosas pero que pudieran tener una resistencia mecánica común en la industria de la construcción.

En este sentido, se elaboraron morteros para obtener los valores de porosidad accesible al agua, conforme a la norma (ASTM-C642 2006) obteniendo como resultado un volumen de espacios de los poros permeables de 18.88%.

Así también, el valor de resistencia a la compresión, elaborando morteros conforme a la norma (ASTM-C-109 2008) y ensayando en una prensa hidráulica (modelo Dx Series M47-14276-EN, marca Instron) dando como resultado 265 kg/cm² a los 28 días.

3.4 Tratamiento electrocinético con NBS

El tratamiento electrocinético con nanopartículas consta de: elaborar una suspensión con 0.5 g de NBS en 500 ml de agua destilada, posteriormente fue llevada a un ultrasonido (modelo 2 Quart Heated Digital Ultrasonic Cleaning Machine, marca SharperTek® STAMINA XP de 40,000Hz) durante 1 h, a 50° C, para promover la disociación del $\text{Si}(\text{OH})_4$ y facilitar el transporte del Si^{4+} mediante la acción de una diferencia de potencial.

La aplicación de la electroforesis se llevó a cabo con ayuda de unas celdas de acrílico, que cuentan con dos compartimientos separados; la suspensión de partículas de NBS fue colocada en la celda marcada como ánodo y agua destilada en la parte marcada como cátodo (véase Figura 25a). Ambos compartimientos fueron separados empleando el material cementante a través del cual se pretende hacer migrar las NBS hacia el cátodo.

La diferencia de potencial aplicado a la celda fue de 20 VDC durante un tiempo de 4 h. Después del tratamiento, los especímenes, tanto de referencia como los tratados fueron cortados en 3 zonas (con la finalidad estudiar la penetración de las NBS), quedando especímenes con dimensiones de 5 cm de diámetro por 1.66 cm de altura y colocados en inmersión en agua destilada para favorecer la reacción de la NBS, para su debida caracterización fisicoquímica y electroquímica (véase figura 25b).

Los cortes de los especímenes de referencia y tratados con NBS se denominarán: Zona 1 (la más próxima a la solución con NBS), Zona 2 (zona intermedia) y Zona 3 (la más lejana a la solución con NBS).

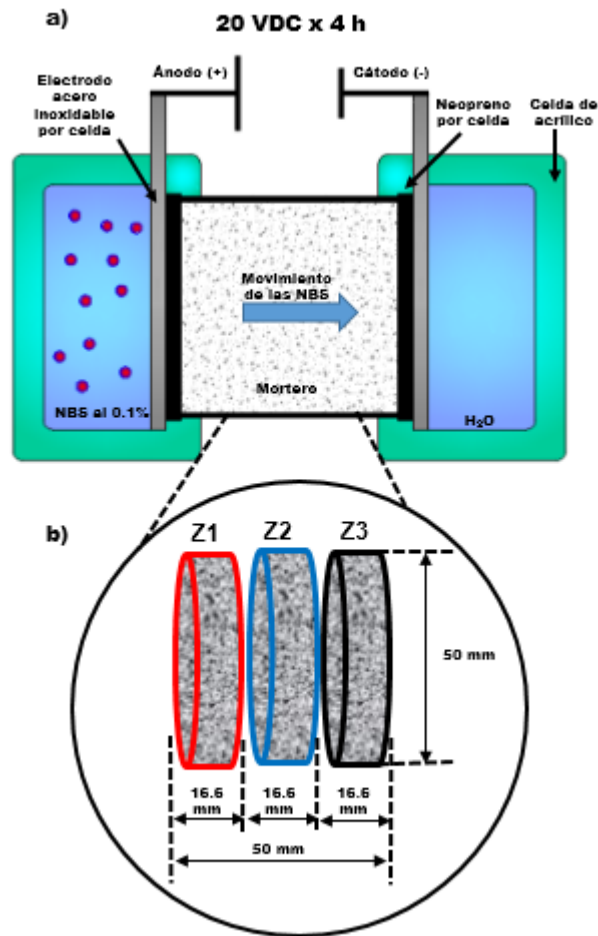


Figura 25. a) Esquema de inyección de la NBS mediante un campo eléctrico y b) corte de especímenes

Los parámetros de la solución de NBS al 0.1 %, voltaje y tiempo son en base a un trabajo previo donde se encontró que favorecen el movimiento de las NBS dentro del interior de matrices cementantes.

3.5 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización se clasificarán en dos partes, la primera corresponde a la caracterización fisicoquímica de las nanopartículas, las cuales se caracterizaron por DRX y TEM. La segunda etapa corresponde a los especímenes tratados y de referencia, donde se utilizaron técnicas fisicoquímicas y electroquímicas para conocer la evolución de la microestructura inducidos por las NBS.

Los análisis de SEM, porosimetría por fisisorción de nitrógeno y sortividad corresponden solo a la zona 1, los análisis de EIS, la resistividad y la carbonatación acelerada fueron estudiados para las 3 zonas, la toma de muestras es conforme a la figura 22.

3.5.1 Caracterización fisicoquímica de las NBS

3.5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La determinación de la estructura cristalina que presenta un material se determina mediante difracción de rayos X (DRX). Esta técnica consiste en la dispersión de rayos X por las unidades de un sólido cristalino. Al realizar la irradiación de la muestra bajo este método, los electrones de los átomos ordenados en cristales difractan o no los rayos X, que inciden sobre la muestra a diferentes ángulos durante el tiempo de análisis. A la par de observar o no señal de difracción a diferentes ángulos, se puede asociar ese patrón con una estructura cristalina de la fase o fases presentes en el material analizado. (Véase figura 26)

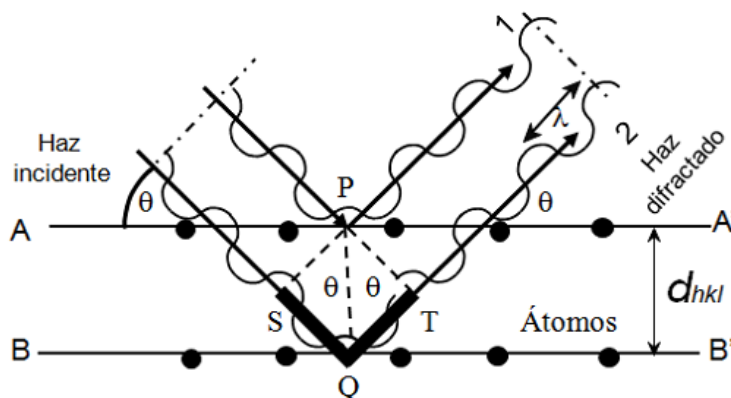


Figura 26. Difracción de rayos X por los planos atómicos (A-A' y B-B'), fenómeno de difracción. (Callister 2001)

La caracterización estructural de las NBS preparado por la ruta de sol-gel se determinó por DRX empleando un equipo RIGAKU MINIFLEX con corridas de 20° a 90° 2θ utilizando una radiación Cu K α (30 kV 15 mA), con una velocidad de barrido de 2° min^{-1} .

3.5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se basa en emplear un microscopio que utiliza un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. La microscopía electrónica es una herramienta importante que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. Esta técnica se utilizó para confirmar las propiedades morfológicas del material fresco preparado por la ruta de química suave.

Para este trabajo se empleó un Microscopio Electrónico modelo STEM JEM 2010 marca FasTem, equipado con detectores EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z.

3.5.2 Caracterización fisicoquímica y electroquímica morteros

3.5.2.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es una técnica aplicada a concretos y morteros, es relativamente reciente, comparada con otras técnicas de caracterización, por lo que su aplicación y estudio en esta investigación y apoyada con análisis SEM, EDS y BET. Se podrán dar con mayor certeza los cambios microestructurales que ocasione las nanopartículas dentro de MC.

La técnica de EIS es un método no destructivo muy utilizado en estudios de morteros y concretos, que basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo en una amplitud de frecuencia y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias.

En el caso de los estudios en morteros en donde se utiliza la EIS, los espectros de impedancia en la representación de Nyquist (Z_{real} vs. $Z_{\text{imag.}}$) suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes (EEC), compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos y así obtener los parámetros electroquímicos que permitan describir los mecanismos de reacción. Estos circuitos eléctricos se denominan circuitos eléctricos equivalentes, y se les denota como (EEC).

El procedimiento utilizado en este proyecto consistió en monitorear durante 60 días los especímenes de referencia y tratados con NBS justo después de la aplicación del campo eléctrico. Los especímenes fueron cortados en tres zonas, justo después de la aplicación y se denominaron con la nomenclatura mencionada en la figura 27.

Donde RZ1, RZ2 y RZ3 corresponden a las muestras sometidas solo al campo eléctrico, es decir sin nanopartículas y las muestras denominadas MZ1, MZ2 y MZ3 corresponden a las muestras tratadas con NBS.

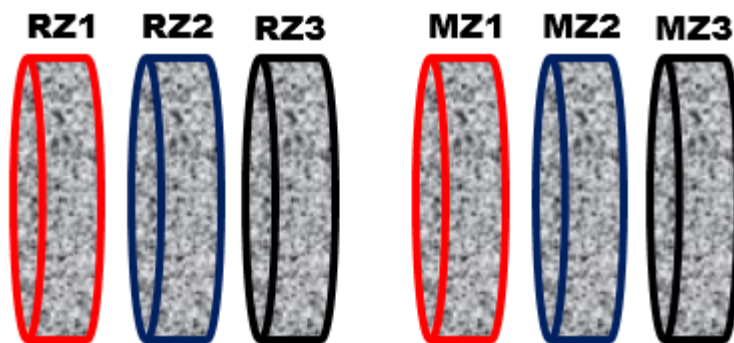


Figura 27. Esquema especímenes cortados justo después del tratamiento electrocinético.

Los especímenes fueron puestos en inmersión debido a que en una muestra totalmente saturada la conductividad eléctrica es electrolítica y depende principalmente de la geometría y composición de la estructura de poro y las características de las materias primas del concreto.

Las muestras sólo son sacadas de la inmersión durante el estudio de EIS. Las condiciones de temperatura y ambiente son de laboratorio.

Para fines de este estudio se utilizó un potenciostato/galvanostato universal marca ZHANER Electric, modelo IM6, aplicando rangos de frecuencia de 8 MHz a 100 mHz, con un arreglo de 3 electrodos, como puede observarse en la figura 28.

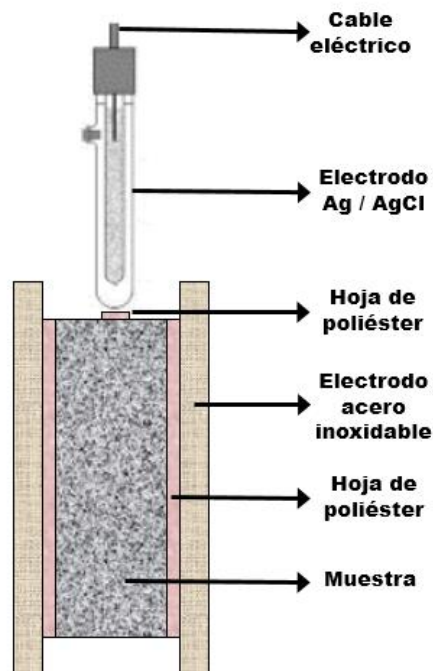


Figura 28. Arreglo experimental de 3 electrodos para monitoreo por EIS.

Los espectros obtenidos fueron analizados y ajustados con un software comercial Zsim® de Princeton Applied Research para obtener valores como la resistividad eléctrica y modelos de circuitos eléctricos equivalentes de los especímenes tratados y de referencia.

3.5.2.2 La resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica del concreto es una propiedad física muy importante. Además, se puede definir como la resistencia u oposición que se presenta al flujo de corriente eléctrica a través del concreto.

El concreto es un material semiconductor cuya resistividad puede modificarse, en función de sus variables. El flujo de corriente eléctrica se traslada por la red de poros, por medio de los iones sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{++}) hidróxidos (OH^-), sulfatos (SO_4^{--}), etc., que se encuentran principalmente disueltos en la solución de poro (McCarter, 2000; Polder, 2001; Koleva, 2008; Andrade, 2009)

Los espectros obtenidos por EIS se pueden asociar con los cambios microestructurales en la matriz cementante, donde el valor de resistencia puede correlacionarse con los poros permeables, así como con el valor de resistividad de las probetas.

Para fines de esta investigación, los diagramas de Nyquist obtenidos por EIS, de los morteros en las distintas zonas (véase figura 15), se analizaron mediante el software comercial Zsim® de Princeton Applied Research, para obtener los valores de resistencias eléctricas y, a su vez, dichos valores se correlacionaron con las propiedades geométricas de los especímenes (50 mm de diámetro por 16 mm de largo), para obtener la resistividad eléctrica en las diferentes zonas.

En términos muy generales, a mayor resistividad, menor será la porosidad, por lo que es de esperarse que los especímenes tratados con NBS presenten mayor resistividad. De igual manera, para fines de correlacionar los datos obtenidos por EIS con los parámetros microestructurales, se modelaron circuitos eléctricos equivalentes. La modelación corresponde sólo a los datos experimentales obtenidos para la zona dieléctrica de los morteros.

3.5.2.3 Absorción al agua (Sortividad)

La penetración de agua al interior del concreto, basada en el fenómeno de absorción capilar, se considera como el mecanismo más frecuente de transporte de agua en las estructuras de concreto reforzado. La sortividad se utiliza para calificar la resistencia a la penetración al agua por absorción capilar; esto se basa en la norma ASTM (ASTM-C-1585), la que determina una sortividad (S) inicial antes de las 6 horas y una sortividad secundaria, a partir de las 24 horas y hasta los 7 días.

Los materiales y el montaje de especímenes se describen en la figura 29. Para esta prueba se utilizaron cilindros de 50 mm de diámetro, por 50 mm de largo (de referencia y tratados con NBS). Previo al montaje, las muestras fueron colocadas en un horno a 50 ± 2 °C durante 3 días. Después de los 3 días, cada muestra se colocó en recipientes herméticos, utilizando un recipiente para cada muestra; después fueron almacenados durante 15 días.

Después de los 15 días, se removieron los especímenes del almacenamiento y se registró el peso de los mismos con una precisión de 0.01 g, antes de sellar las superficies laterales. Se obtuvo el diámetro promedio de la cara expuesta al agua con una precisión de 0.1 mm. Posteriormente, se sellaron las caras laterales y la cara que no estará expuesta al agua. Finalmente se procedió a tomar los pesos de las muestras a diferentes lapsos: 0,60, 300, 600, 12000, 18000, 36000, 72000, 10800, 14400, 18000 y 21600 segundos (para obtener la tasa de absorción inicial) y los pesos a los días 1, 2, 3, 5, 6, 7 y 8 (para obtener la tasa de absorción secundaria).

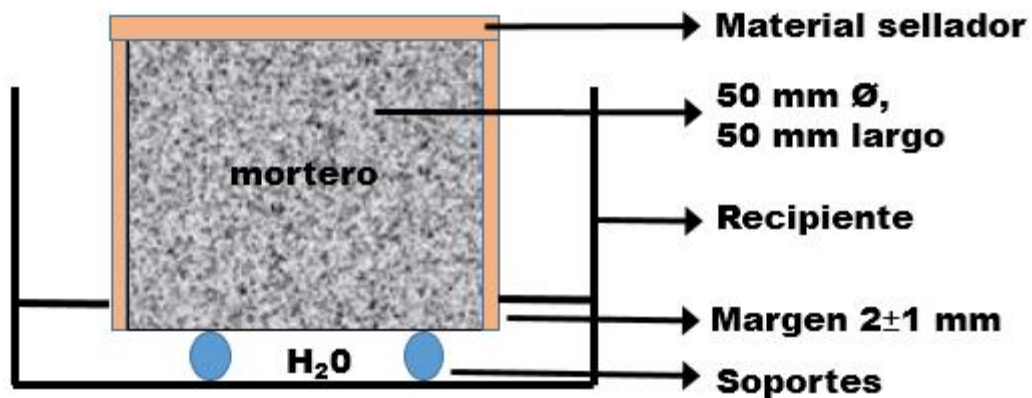


Figura 29. Arreglo experimental de sortividad.

3.5.2.4 Carbonatación acelerada

Uno de los principales fenómenos de degradación, que pueden desencadenar una serie de reacciones perjudiciales, es la penetración de CO₂ en las estructuras de concreto.

Es por ello que para evaluar el beneficio del efecto barrera producido por la NBS y respaldar la información obtenida por las técnicas de caracterización anteriormente mencionadas, se sometieron muestras de referencia y muestras tratadas a carbonatación acelerada en una cámara de atmósfera controlada (modelo FFCO500RTABB, marca FISHER) durante 7 días (definidos a partir de encontrar valores estables de resistividad, véase figura 35) bajo las siguientes condiciones: 30°C, CO₂ al 5% y una H.R. 60% ± 10%.

Estas mediciones se obtuvieron con ayuda de un indicador de pH; en este caso, la fenolftaleína. Previamente, los especímenes se recubrieron con pintura epóxica (Industrial coating, Flooring Systems Epoxaclyl E-6000), dejando sólo una cara de exposición. (Véase figura 30a)

Para determinar la profundidad de carbonatación después de la exposición, se realizaron fracturas paralelas a la cara expuesta, eliminando el exceso de polvo en la superficie del corte. Después se rociaron las diferentes zonas con un atomizador con fenolftaleína diluida al 1%.

La fenolftaleína es un indicador del pH, pues un cambio de color indica que el pH está por encima de 9; no mostrar coloración alguna es indicio de que está por debajo de este valor y, por lo tanto, ya se encuentra carbonatada (véase figura 30b). Finalmente, el avance de la carbonatación se mide con la ayuda de un vernier.

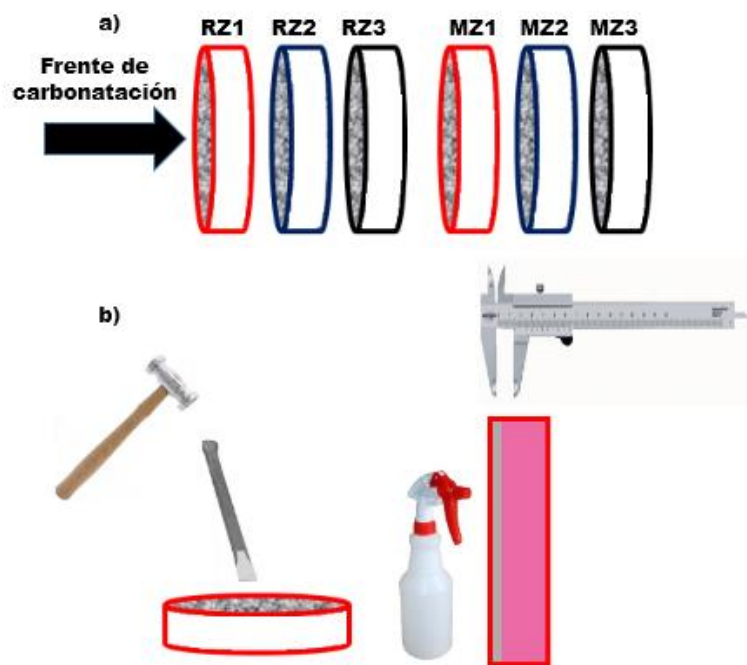


Figura 30. a) Recubrimiento de morteros con pintura epóxica y b) corte después de exposición a carbonatación acelerada y aplicación de fenolftaleína.

3.5.2.5 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de nitrógeno N_2 es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, la distribución de tamaños de poro y los isothermas de adsorción. La fisisorción se produce cuando el N_2 se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y la temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción. La técnica de fisisorción de nitrógeno es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, la distribución de tamaños de poro y los isothermas de adsorción. (Véase figura 31)

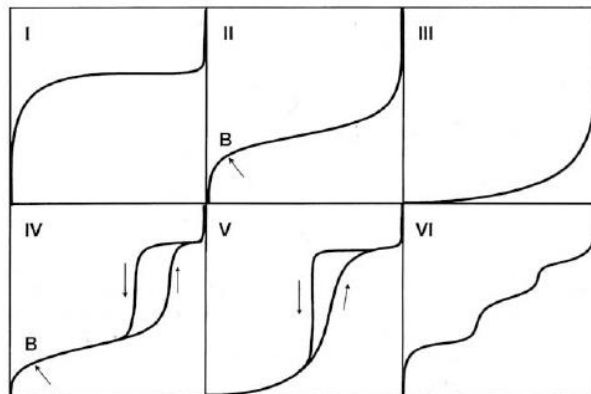


Figura 31. Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

Para esta investigación se utilizó un equipo Micrometrics modelo TriStar II, donde se colocó una muestra de 0.5g, en una rampa de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para obtener la isoterma y la histeresis del material y para determinar el tipo y la forma de poro que se encuentra presente en la muestra, así como los diámetros de los poros.

3.5.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de electrones (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas, detallando de manera extraordinaria sus características morfológicas y topográficas.

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos X, que identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono hasta el uranio, en superficies planas o secciones finas de las muestras, en todo tipo de material.

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones. Dicha radiación logra “arrancar” de la superficie del material electrones que son detectados por un transductor que permite hacer una observación de la morfología del material. (Véase figura 32)

Se empleó esta técnica para fines de evidenciar visualmente los cambios microestructurales de las muestras de referencia y las muestras tratadas, que se montaron en resina. Una vez fraguada la resina, se sometieron a desbaste utilizando lijas de carburo de silicio de 80, 320, 400, 600, 800 y 1200.

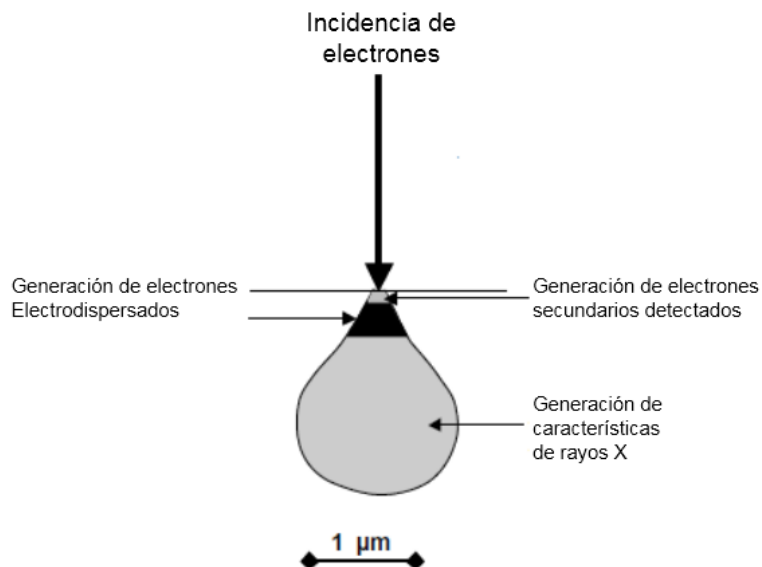


Figura 32. La generación de señales en el microscopio electrónico de barrido
(Scrivener, 2004)

Después se sometieron a un pulido utilizando pastas de diamante de 3, 1 ¼ μm, aplicando lavados con acetona. Al final, las muestras embebidas se colocaron en baños ultrasónicos, para después ser recubiertas con oro y analizadas en el SEM (Marca Jeol Modelo JSM-6510-LV). Las imágenes de las microestructuras se obtuvieron en modo de electrones electrodispersados (BEI) a 400 magnificaciones, con un spot size de 50 nm y distancia de trabajo entre 13-19 mm.

Adicionalmente se utilizó la técnica de EDS para obtener análisis puntuales de los compuestos formados por las nanopartículas dentro de la MC. Las condiciones de operación fueron de 2500x y 10000x, 20 KV y un tiempo de análisis de 50s. En promedio, se realizaron 30 análisis puntuales para cada zona analizada.



Capítulo 4

Análisis y

Discusión de resultados

4.1 Caracterización fisicoquímica de las NBS

De acuerdo con lo descrito en el desarrollo experimental en esta primera sección se discuten los resultados de la caracterización fisicoquímica de las NBS sintetizadas mediante la ruta suave, el proceso sol-gel.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 33 se presenta el espectro de DRX en el intervalo de $10-60^\circ 2\theta$ de la muestra de NBS previamente secada a 110°C . De acuerdo con la gráfica se observa una reflexión pronunciada en el intervalo $15-30^\circ 2\theta$, característica de la sílice amorfa e indicativo de un gran desorden de largo alcance del material.

Este resultado coincide con los espectros del SiO_2 publicado por otros autores quienes han sintetizado nanopartículas de un mayor desorden para promover la reacción puzolánica. (Fajardo, 2015)

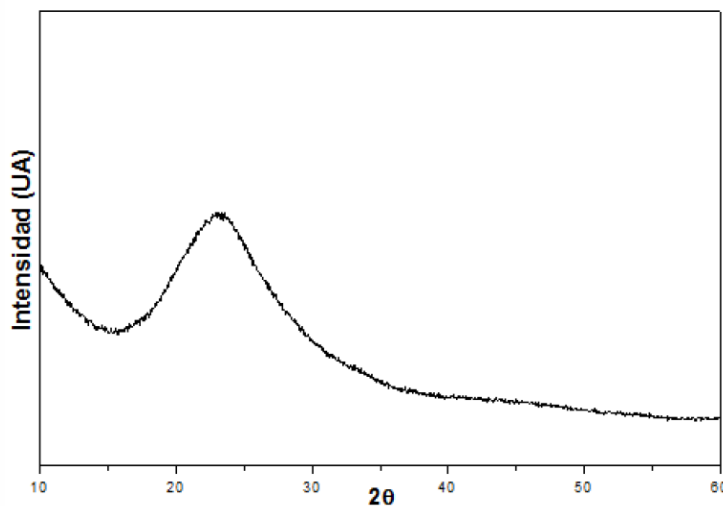


Figura 33. Patrón de difracción de rayos X de NBS, preparada por el método de sol-gel y secada a 110°C .

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para confirmar las propiedades morfológicas del material seco a 110 °C preparado por la ruta de química suave, se realizó un análisis por microscopía electrónica de transmisión.

En la figura 34 se presenta una serie de imágenes, donde se confirma la obtención de nanopartículas con tamaños irregulares, en promedio de 20 nm, que coinciden con trabajos previos. (Fajardo, 2015)

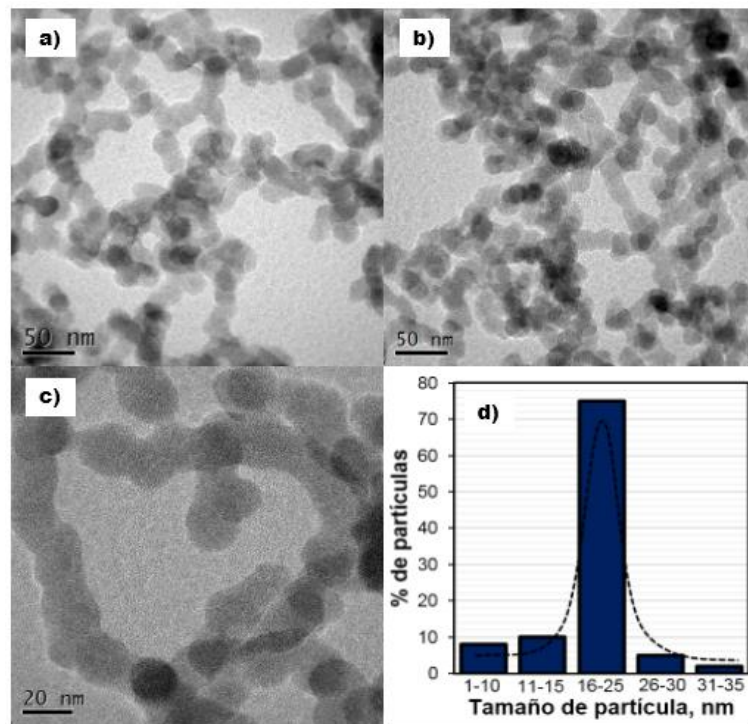


Figura 34. Microscopía Electrónica de Transmisión de las NBS preparadas por el método de sol-gel y secada a 110°C. a) y b) 50 nm, c) 20 nm y d) porcentajes NBS con respecto al tamaño.

En esta primera sección se comprueba la viabilidad de obtención de nanopartículas base silicio, predominantemente amorfas y con un tamaño promedio de 15 y 25 nm, empleando el método sol-gel. Lo anterior dio pie para seguir las siguientes etapas del proyecto, que se discuten a continuación.

4.2 Caracterización de los morteros

En esta segunda sección se presenta el análisis y la discusión de resultados de los morteros de referencia y tratados con NBS, sometidos a diferentes ensayos y pruebas de caracterización, tales como: la resistividad eléctrica, la carbonatación acelerada, la sortividad, la porosimetría por fisisorción de nitrógeno, EIS y SEM.

4.2.1 La resistividad eléctrica

Dentro de los indicadores de durabilidad, el más universal y que mejor se relaciona con la durabilidad de la armadura es la medida de la resistividad eléctrica (Andrade, 2009; 2010; 2013; 2014).

Este parámetro se selecciona por su íntima relación con los coeficientes de difusión de los cloruros y de la carbonatación, así como con la velocidad de propagación de la corrosión. Es decir, este parámetro tiene relación directa con la vida útil y representa muy bien la durabilidad de una estructura.

Como se mencionó anteriormente, los especímenes, inmediatamente después de la aplicación, se dividieron en tres zonas: MZ1, representa la ZONA 1, es decir la más próxima a la solución con NBS; MZ2 representa la ZONA 2, zona intermedia y la ZONA 3 es la muestra más alejada a la solución con nanopartículas.

Cabe mencionar que las muestras estuvieron en inmersión en agua durante 60 días, tiempo en el que la resistividad fue determinada regularmente.

En la figura 35 se muestran los resultados de la resistividad en los morteros de referencia (solo aplicación de 20 VDC por 4h, sin NBS) y los tratados (20 VDC por 4h, con la solución 0.1% NBS).

La línea marcada como umbral se asocia, según diversos autores, con el riesgo de corrosión en el acero de refuerzo; es decir, que por debajo de ésta línea, las probabilidades de corrosión son altas, mientras que por encima de los 10 k Ω -cm las probabilidades de corrosión son bajas. En términos ingenieriles, se consideran concretos de buena calidad. (Broomfield, 2004; Morris, 2008; Lübeck, 2012, Andrade, 2014; Fajardo, 2015)

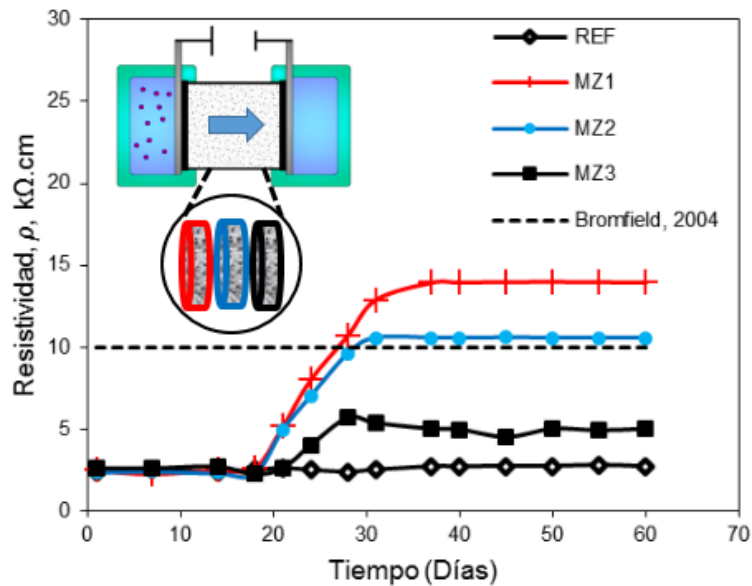


Figura 35. Evolución de la resistividad eléctrica de morteros durante el tiempo de inmersión en agua.

Se observa claramente que los valores de resistividad de las muestras de referencia y las tratadas con NBS permanecen cerca de los 3 k Ω -cm, durante los primeros 18 días de monitoreo.

Los cambios graduales empiezan a notarse a partir del día 21, con un incremento en los valores de resistividad para las tres zonas tratadas. La ZONA 3 incrementa y alcanza valores de 6 k Ω -cm a los 28 días y prácticamente permanece constante hasta finalizar el monitoreo, asociando este comportamiento a que esta zona se encuentra más alejada a la zona anódica.

De la misma manera, en la ZONA 2 los cambios graduales empiezan a notarse a partir del día 21 y se estabilizan a partir del día 28, hasta finalizar los 60 días de experimentación. En este caso alcanzan los 11 k Ω -cm, apenas por encima del umbral.

Para el caso de la ZONA 1, que es la más próxima a la solución de las nanopartículas, de la misma manera los incrementos graduales en la resistividad eléctrica se ven reflejados entre los 18 y 28 días después de aplicado el tratamiento electrocinético, triplicando el valor de la muestra de referencia, que no mostró cambios significativos en el valor de resistividad, pues permaneció cercana a los 3 k Ω -cm, mientras que para la zona tratada alcanzó valores 14 k Ω -cm, hasta el fin del monitoreo.

Si las condiciones para todos los especímenes son las mismas; es decir, las muestras estuvieron totalmente saturadas, y si la conductividad eléctrica depende principalmente de la geometría y composición de la estructura de poro y las características de las materias primas de los morteros son las mismas, se puede inferir que una vez aplicado el diferencial de potencial, las NBS viajan a través de la MC, floculando en la solución del poro, para continuar en una subsecuente precipitación a un gel insoluble que permite el bloqueo de poros, ejerciendo un efecto barrera ante el paso de agentes agresivos, que se ve reflejada a partir del día 28, para las muestras tratadas con NBS

En la figura 36 se muestra un esquema del posible movimiento y el bloqueo de poros debido a la precipitación de las NBS, descartando un simple bloqueo de poros superficial por la solución con nanopartículas, debido a los incrementos en la resistividad, en las diferentes zonas de los especímenes tratados.

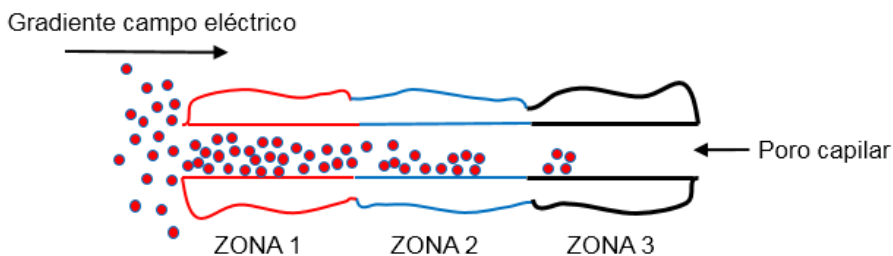


Figura 36. Esquema del posible movimiento y bloqueo de poros de las NBS.

En este sentido, se puede decir que la inyección de nanopartículas dentro de la matriz cementante fue efectiva, con el campo eléctrico utilizado de 20 VDC por 4h, y que las NBS penetraron dentro de la MC; pero observándose los cambios más sustanciales en las dos zonas cercanas a la solución con NBS (Zona 1 y Zona 2); es decir, una penetración hasta 32 mm. Pero no se descarta una penetración de las NBS en la Zona 3 (la más alejada de la zona anódica), aunque en menor cantidad.

Los resultados del incremento de la resistividad eléctrica coinciden con algunos investigadores, que indujeron nanopartículas al interior de matrices cementantes mediante un diferencial de potencial; pero difieren en el tiempo de reacción, asociado con el tipo de nanopartículas utilizadas. (Cardenas, 2002; Fernández 2011; Sánchez-I. 2008, Kupwade-Patil, 2013; Cruz-Moreno 2014, Fajardo 2015,)

Debido a que la resistividad también puede utilizarse para la predicción, tanto del período de iniciación, hasta que se desarrolla la corrosión de una armadura, hasta para cuantificar el periodo de propagación de la corrosión (Tuutti, 1982; Andrade, 2013).

Esta posibilidad se basa en la relación inversa entre la resistividad eléctrica y la difusividad de los iones. Es decir, a mayor resistividad se produce un movimiento menor de los iones de los poros del concreto, debido a que mayor resistividad indica una mayor densificación de la MC.

En este contexto, finalmente es posible decir, desde un punto de vista ingenieril, que, si en un caso hipotético, el mortero de referencia fuera una estructura real de concreto reforzado, el tratamiento electrocinético con nanopartículas base silicio, a edades tempranas, modificaría la microestructura de una estructura de concreto, con base en los resultados de la resistividad eléctrica obtenidos en esta investigación, promoviendo estructuras durables y sustentables, con todos los beneficios económicos que eso conlleva; por lo que hace que esta técnica sea en un futuro muy próximo una prometedora técnica de prevención contra el deterioro prematuro ocasionado por agentes agresivos.

Para llegar a esto es necesario evaluar su comportamiento ante otros parámetros de durabilidad, entre los cuales se encuentran la carbonatación y la sortividad, que se describen a continuación.

4.2.2 Avance de carbonatación

En esta sección se muestran los resultados de la carbonatación acelerada, que se obtuvieron a partir de los 45 días de aplicación del tratamiento electrocinético, definidos a partir de que se observaron valores estables en la resistividad eléctrica. Por tal motivo, se decidió evaluar el comportamiento del efecto barrera ante el ataque de un agente agresivo.

Para esta investigación se consideró un ataque de CO₂, en una cámara de atmósfera controlada, bajo las condiciones descritas en la sección 3.5.2.4, para así evaluar el desempeño del efecto barrera.

En las figuras 37a y 37b se muestra una comparación de los avances de la carbonatación de los especímenes de referencia y tratados con NBS, expuestos durante 7 días bajo las siguientes condiciones: 30°C, CO₂ al 5% y una H.R. 60% \pm 10%.

Es importante recordar que una vez aplicado el tratamiento electrocinético, los especímenes fueron cortados en 3 zonas y en cada zona se evaluó el desempeño por separado. (Véase figura 30a y 30b)

Se puede observar en la figura 37a, que en los especímenes de referencia; es decir, a los que simplemente se les aplicó un voltaje de 20 VDC durante 4 horas (sin solución de NBS), se presentó un frente de carbonatación irregular en las 3 zonas. La penetración del CO₂ avanzó hacia los extremos de las zonas cortadas, penetrando aproximadamente 6 mm, en promedio.

Por otro lado, se observó claramente, en la figura 37b, que los especímenes tratados con NBS para la ZONA 1 y la ZONA 2 muestran un mejor desempeño con respecto a las muestras de referencia, donde prácticamente no se observa una penetración del agente agresivo; pero no sucede lo mismo para la ZONA 3, donde se evidencia una penetración del CO₂, coincidiendo estos resultados con los parámetros de resistividad eléctrica. En donde la Zona 1 y Zona 2 superaban los límites del umbral (Véase figura 35)

En la Tabla 6, se muestran las profundidades de carbonatación promedio de las muestras. Si se supone que las profundidades promedio de carbonatación de las muestras de referencia representan un 100%, la tasa de reducción de penetración del CO₂, para las muestras tratadas con NBS, se puede determinar utilizando la ecuación 2.

$$\%Red = (1 - (X_M / X_R)) * 100$$

Ecuación 2

Tabla 6. Profundidades de carbonatación de las muestras de referencia Vs las tratadas con NBS

Muestra	Profundidad de carbonatación, mm	% reducción
RZ1	6	-
RZ2	6	-
RZ3	8	-
MZ1	0.2	96
MZ2	0.35	94
MZ3	8	0

Gradiente de campo eléctrico (20 VDC durante 4h)

Avance de la carbonatación

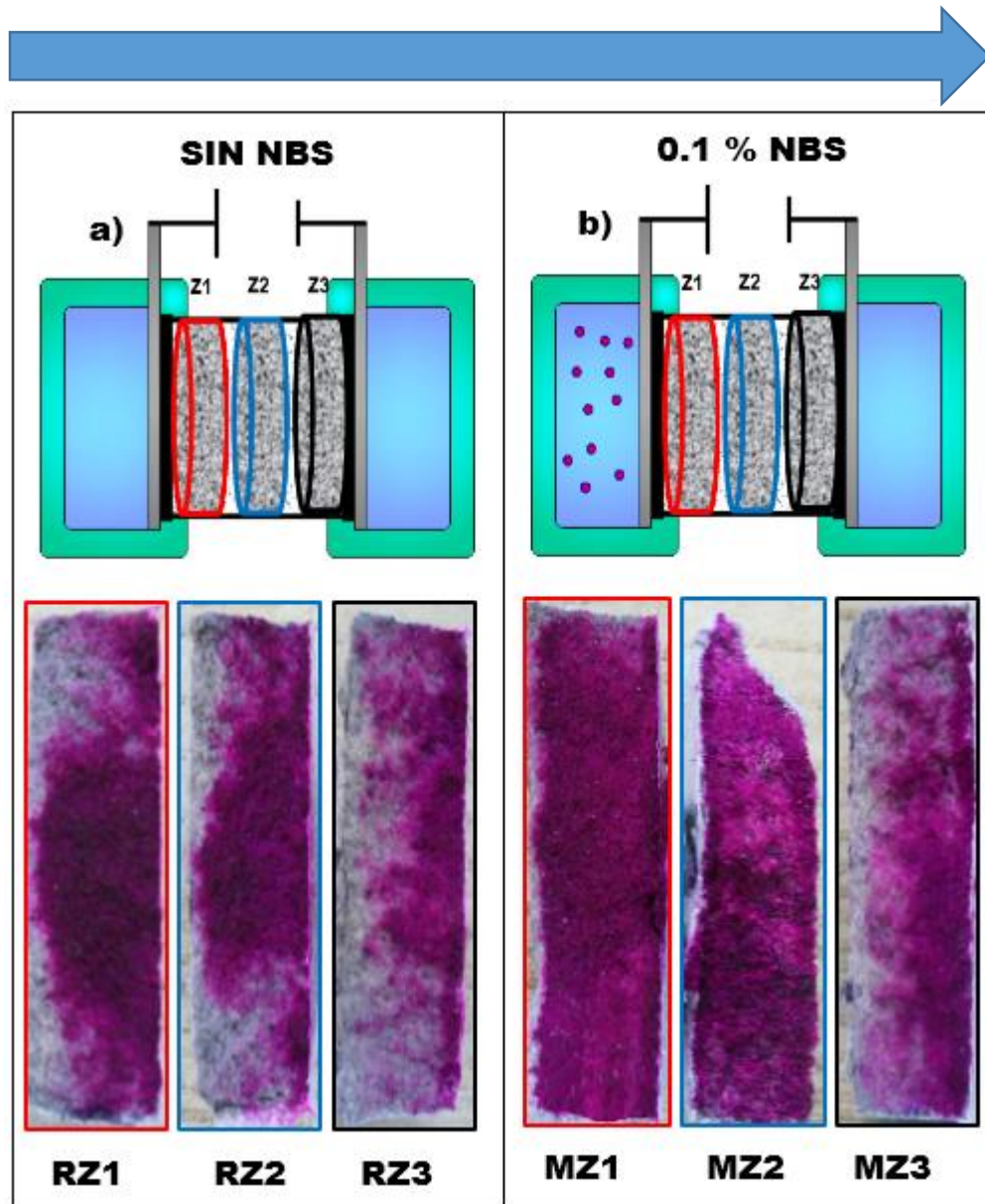


Figura 37. Imágenes del avance de la carbonatación para las diferentes zonas evidenciados por el indicador de fenolftaleína. a) Muestras de referencias vs b) muestras tratadas con NBS.

Con base en estos resultados, se puede inferir que las NBS inyectadas por acción de un campo eléctrico, al interior de MC, tienen una penetración efectiva hasta la Zona 2 (hasta de 32 mm), favoreciendo el bloqueo de poros, formando una barrera capaz de resistir un medio agresivo.

Aunque, como se menciona anteriormente, es posible que las NBS penetren hasta la Zona 3, pero no en suficiente cantidad como para provocar cambios benéficos en la microestructura.

Estos resultados coinciden con otras investigaciones, donde se empleó un método similar para mover nanopartículas dentro de matrices cementantes y se evaluó su eficiencia ante medios agresivos y se obtuvo un mejor comportamiento de los especímenes tratados, con respecto a las referencias sin nanopartículas. (Cardenas, 2002; Kupwade-Patil, 2013; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo 2015)

4.2.3 Absorción al agua (sortividad)

La sortividad es un índice de transporte de humedad en especímenes insaturados, que ha sido reconocida como un importante índice de durabilidad del concreto, debido a que el método de ensayo utilizado para su determinación refleja la forma en que la mayoría de éstos será penetrada por el agua y otros agentes perjudiciales. Es una medida de la calidad de la superficie del concreto, que regula la durabilidad, relacionada con la corrosión del acero de refuerzo.

Para esta investigación, además de los parámetros ya mencionados anteriormente (que son también indicadores de durabilidad,) se presentan los resultados de sortividad para la ZONA 1 (Véase figura 38), tanto del espécimen de referencia como de los tratados con NBS. De la misma manera se tomaron las muestras al día 45, después de ser aplicado el tratamiento electrocinético.

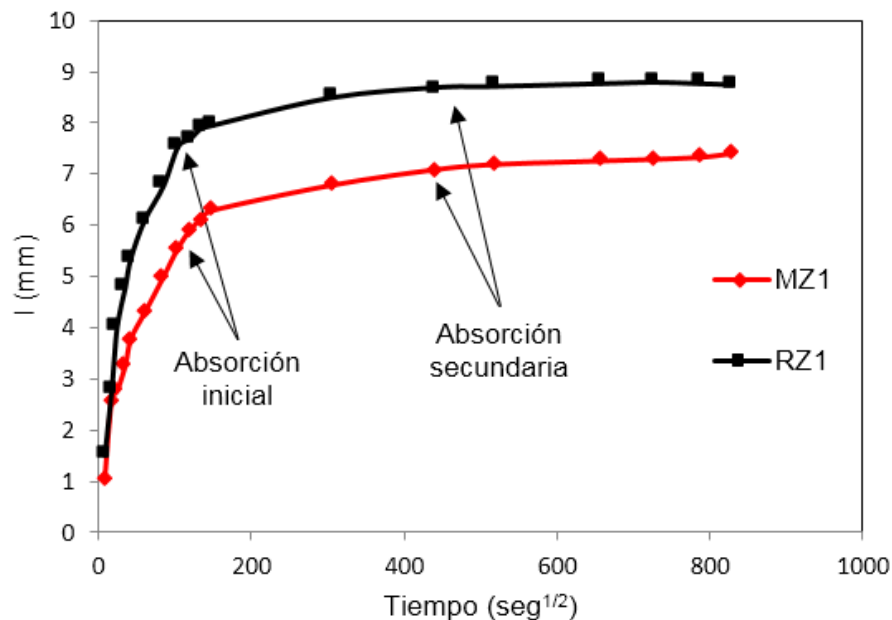


Figura 38. Penetración al agua por absorción capilar para los especímenes de referencia y los tratados con NBS en la ZONA 1.

Se puede observar en la figura 38 que las muestras a las que se les inyectó la solución con NBS tienen una menor sortividad con respecto a las muestras de referencia, siendo este parámetro con el que se califica un concreto determinado.

La norma ASTM (ASTM-C-1585) determina una sortividad inicial (antes de las 6 horas) y una sortividad secundaria o final, a partir de las 24 horas, hasta los 7 días. Esto se debe a que el ritmo de absorción antes de las 6 horas es radicalmente diferente cuando los poros capilares ya están parcialmente saturados; es decir luego de 24 horas. Las tasas de absorción se presentan en la tabla 7, donde se puede observar que la muestra de referencia absorbió agua un 15% más rápido, durante las primeras 6 horas, con respecto a las muestras tratadas con nanopartículas.

Este fenómeno se puede atribuir a que las NBS bloquean cierto tipo y tamaño de poro que ayudan a densificar la MC y, con ello retardan la absorción capilar. Una vez que han transcurrido las primeras 6 horas de absorción capilar y que ciertos poros capilares ya están saturados, sucede algo muy similar en las tasas de absorción: las muestras tratadas con nanopartículas presentan una menor tasa ($0.48 \times 10^{-4} \text{ mm/seg}^{1/2}$) y las muestras de referencia ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mm/seg}^{1/2}$), reafirmando que existe una densificación de la MC, atribuida a las NBS.

Tabla 7. Tasas de absorción para las muestras de referencia y las tratadas con NBS para la ZONA 1

Muestra	Tasa de absorción, $\text{mm/seg}^{1/2}$	
	inicial	secundaria
RZ1	4.6×10^{-2}	1.18×10^{-4}
MZ1	3.9×10^{-2}	0.48×10^{-4}

Es importante conocer qué tipo de poros están siendo bloqueados por las NBS, por lo que un estudio de porosimetría dará información sobre la evolución de la microestructura en los especímenes tratados.

4.2.4 Porosimetría por fisisorción de nitrógeno

Para conocer los efectos que tiene la NBS sobre la porosidad y así conocer más a fondo la evolución en los cambios microestructurales de las matrices cementantes, se decidió hacer un estudio comparativo por fisisorción de nitrógeno de las muestras de referencia en la ZONA 1, con respecto a las muestras tratadas. La toma de muestras se explica en el desarrollo experimental (Véase figura 22).

En la figura 39 se presentan los resultados de la porosimetría para la ZONA 1, donde se observa la muestra de referencia a los 60 días después de la aplicación del campo eléctrico sin NBS, así como las muestras tratadas bajo campo eléctrico y la solución con NBS a lo largo de los tiempos especificados anteriormente.

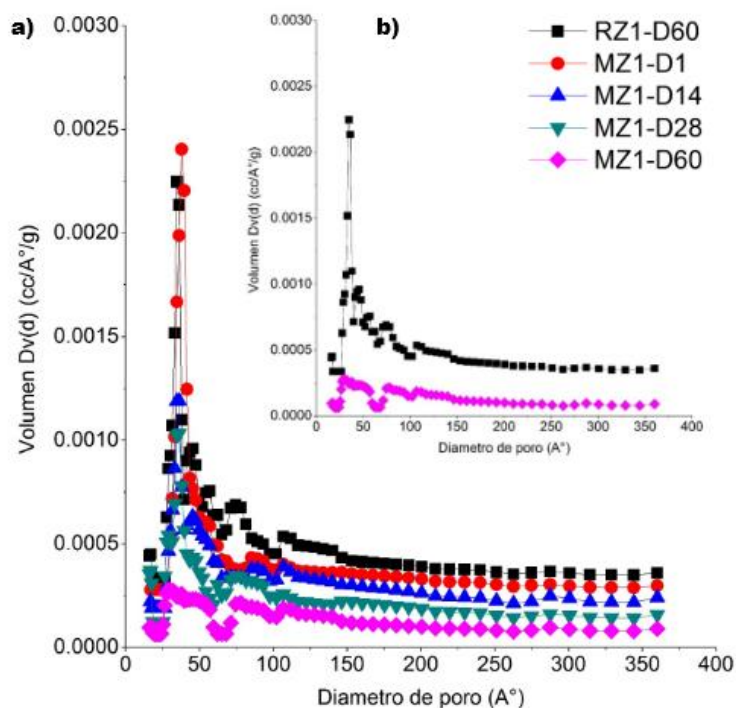


Figura 39. Porosimetría por fisisorción de nitrógeno en Zona 1 a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) referencia vs tratada con NBS a 60 días.

Se puede observar en las figuras 39a y 39b, que la muestra de referencia a los 60 días; es decir, su máxima evolución microestructural, presenta una porosidad en el intervalo de 30 a 100 Å (3 a 10 nm), lo que, según la bibliografía, indica que se encuentra en la zona mesoporosa. (Young, 1997; Mehta, 2006), mientras que la muestra tratada con NBS, evoluciona conforme pasa el tiempo después del tratamiento electrocinético, al Día 1 y al Día 14. Prácticamente se puede decir que no existen cambios significativos con respecto a la referencia; pero los cambios notorios empiezan a notarse a partir del Día 28, alcanzando su máxima evolución el Día 60.

Se puede apreciar claramente una reducción en el volumen y el diámetro de poro, por lo que las NBS inyectadas hacia el interior de matrices cementantes promueven una reducción de poros a partir del Día 28 y alcanzan su máximo aporte hasta el Día 60 después de aplicado el tratamiento electrocinético. En la figura 40 se muestran las isothermas de adsorción/desorción de las muestras de referencias vs las muestras tratadas con nanopartículas.

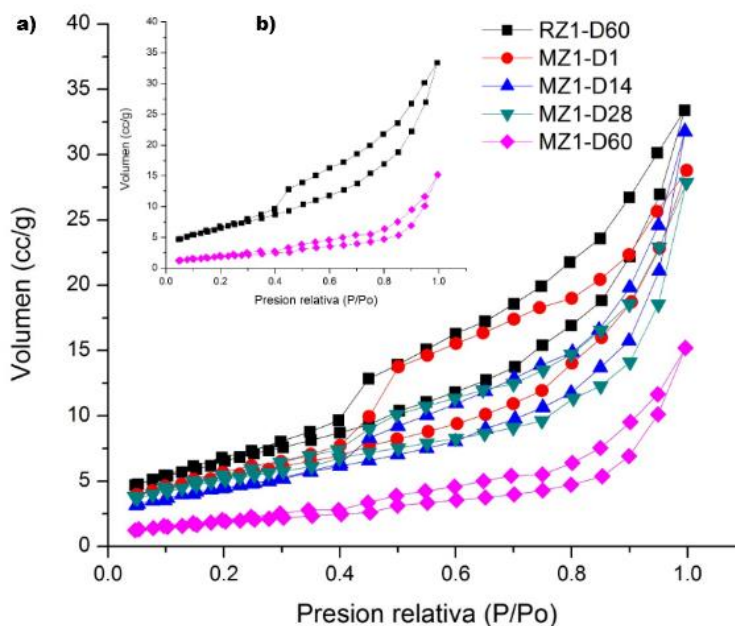


Figura 40. Isothermas de adsorción. a) Evolución de la muestra tratada con NBS a: 1, 14, 28 y 60 días vs referencia y b) Inset, referencia vs tratada con NBS, a 60 días.

En la figura 40a es posible observar que las isotermas representan una estructura porosa del tipo II (según la clasificación de la IUPAC) y es característica de los sólidos mesoporosos; es decir, adsorbentes que tienen un tamaño de poro de entre 20 y 500 Ångstrom.

Los resultados de la isoterma de las muestras corresponden claramente a un lazo de histéresis del tipo H3 (según la clasificación de la IUPAC), en donde la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Una variante del poro cilíndrico, utilizada para explicar el fenómeno de histéresis, es el “poro tintero”, que se compone de un poro cilíndrico de radio R_+ + cerrado en uno de sus extremos y en el otro extremo un poro cilíndrico abierto de menor radio (R_-). En la figura 41 se presenta un modelo esquemático que podría representar la precipitación de las NBS dentro de la solución de poro y su subsecuente transformación a cristales insolubles, que bloquean poros a partir de los 28 días de aplicado el tratamiento electrocinético y promoviendo cambios benéficos en la evolución de la microestructura hasta el día 60.

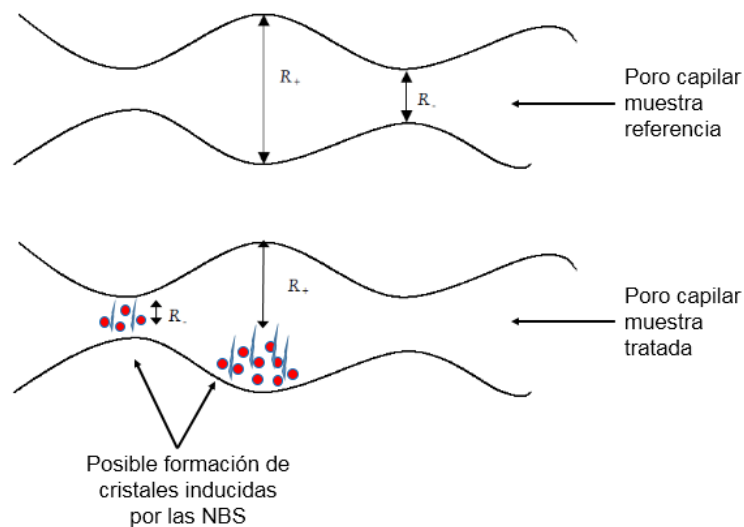


Figura 41. Esquema comparativo de poros capilares, sin y con tratamiento electrocinético con NBS

4.2.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y circuitos eléctricos equivalentes

En la presente sección se muestran los resultados del análisis de EIS practicados a las muestras de referencia y tratadas con NBS. Como se mencionó con anterioridad, los espectros EIS (diagramas de NYQUIST) suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes (EEC), compuestos por componentes tales como las resistencias (R), las capacitancias (C), las inductancias (L), etc. estos componentes se combinan de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados circuitos eléctricos equivalentes.

Debido a que la técnica de EIS es una prueba no destructiva, para fines de esta investigación se monitorearon todas las zonas (ZONA 1, 2 y 3) tanto para las muestras de referencia como para las tratadas con NBS. En las siguientes figuras se muestran los diagramas de impedancia en la representación de Nyquist (Z_{real} vs. Z_{imag}).

Los espectros EIS fueron obtenidos en el intervalo de frecuencia, de 8 MHz a 100 mHz, donde las imágenes de la izquierda (42a a la 47a) corresponderán a las muestras de referencia y las imágenes de la derecha (42b a la 47b) a las muestras tratadas con NBS, haciendo una comparación de su evolución a lo largo del tiempo especificado en el desarrollo experimental. Se presentan los resultados del monitoreo por EIS a: 1, 18, 21, 28, 40 y 60 días después de la aplicación del tratamiento electrocinético.

La técnica EIS no solo proporciona información detallada sobre el desarrollo de la red de poros, sino también la evolución microestructural, cinética de reacción en los poros y, por ende, la densificación de la MC, recordando que todos los especímenes estuvieron en inmersión en agua, por lo que la difusión de iones dependerá sólo del tamaño y la geometría de los poros.

En las imágenes de la izquierda (42a a la 47a) se observa que, después del tratamiento electrocinético a 20 VDC por 4h sin NBS, la evolución microestructural corresponde sólo a la reacción de hidratación de algunas partículas de cemento que reaccionan y provocan cambios sustanciales en la microestructura.

También es posible atribuir las variaciones en los diagramas de Nyquist de las muestras de referencia a un desplazamiento iónico producto de la aplicación del campo eléctrico. Por otra parte, en las imágenes de la derecha (41b día 1 y 42b día 21) que corresponde a especímenes tratados con NBS a 20 VDC por 4h, se observa que el comportamiento es prácticamente similar a la muestra de referencia.

Cambios notorios en la evolución microestructural por EIS se observan a partir del día 21, denotando incrementos en la magnitud del semicírculo, a medida que incrementa el tiempo de exposición en el medio acuoso; es decir, hasta el día 60, pudiendo inferir, con base en los resultados obtenidos, que existe una reacción química de la NBS con el Ca(OH)_2 disponible en la solución del poro, contribuyendo a una reducción en la porosidad y la densificación de la MC, favoreciendo la formación del efecto barrera. (Véase figura 44b a 47b).

Estos resultados coinciden con investigaciones previas, donde se promovía la creación de un efecto barrera por medio de inyección de nanopartículas en matrices cementantes en estado endurecido, donde se realizaba un análisis de EIS y se encontraba una mayor resistencia de los especímenes tratados con nanopartículas (Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015). Cabe resaltar que estos autores no aplicaban intervalos de altas frecuencias como las utilizadas en esta investigación, con las que fue posible ver respuestas, conocidas como inductores. Dicha respuesta se puede apreciar al inicio del semicírculo, a partir del día 28 de las muestras tratadas con NBS, indicando que un proceso de adsorción ocurre.

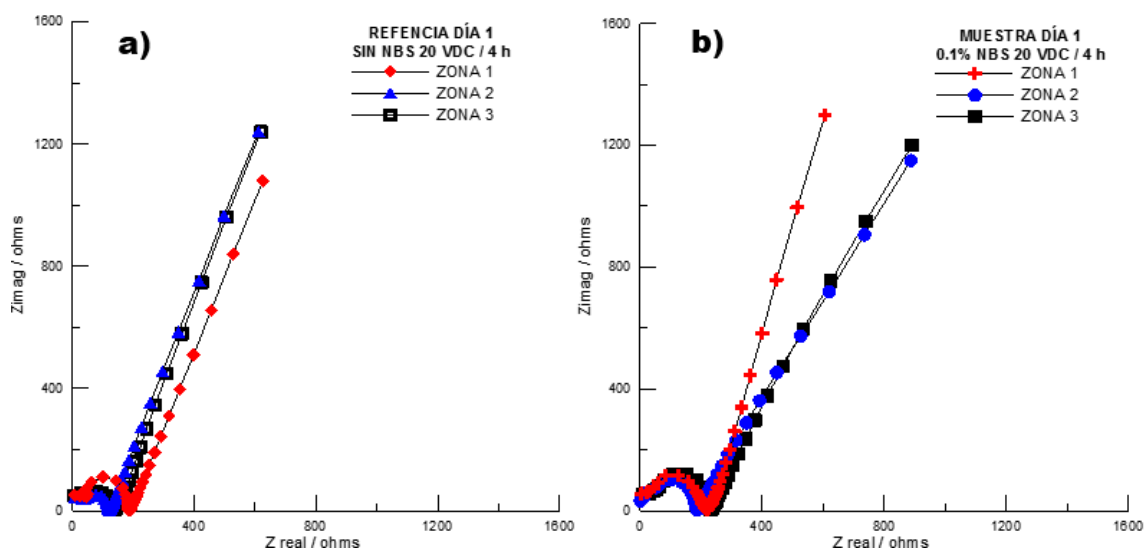


Figura 42. Diagramas de Nyquist DÍA 1. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.

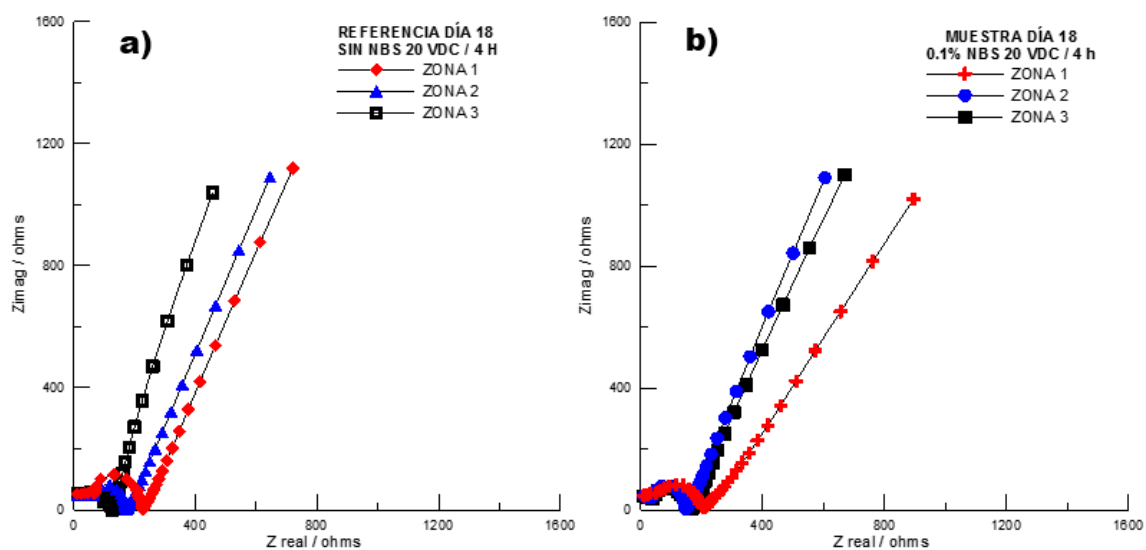


Figura 43. Diagramas de Nyquist DÍA 18. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.

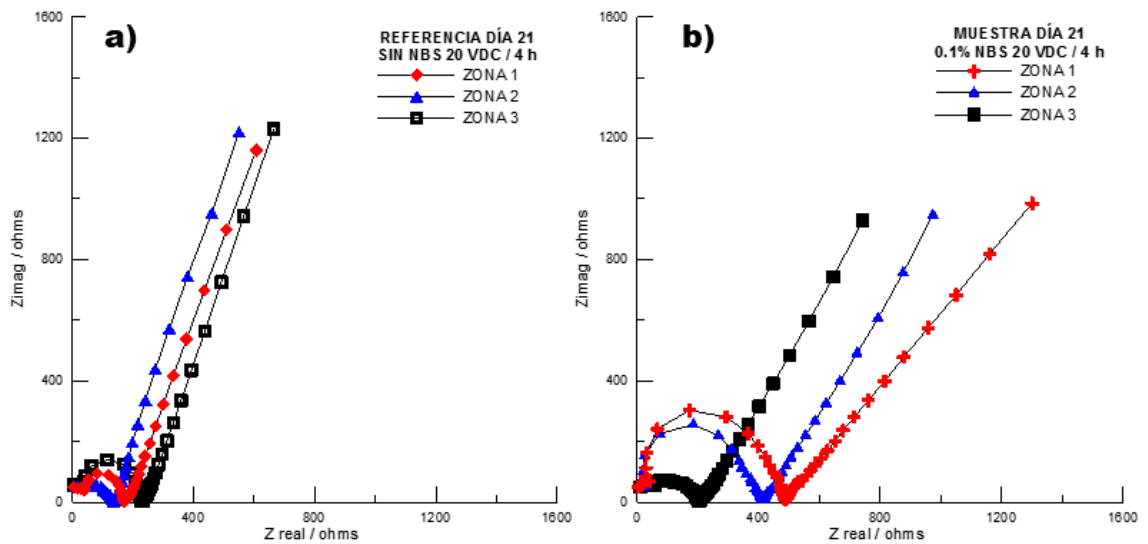


Figura 44. Diagramas de Nyquist DÍA 21. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.

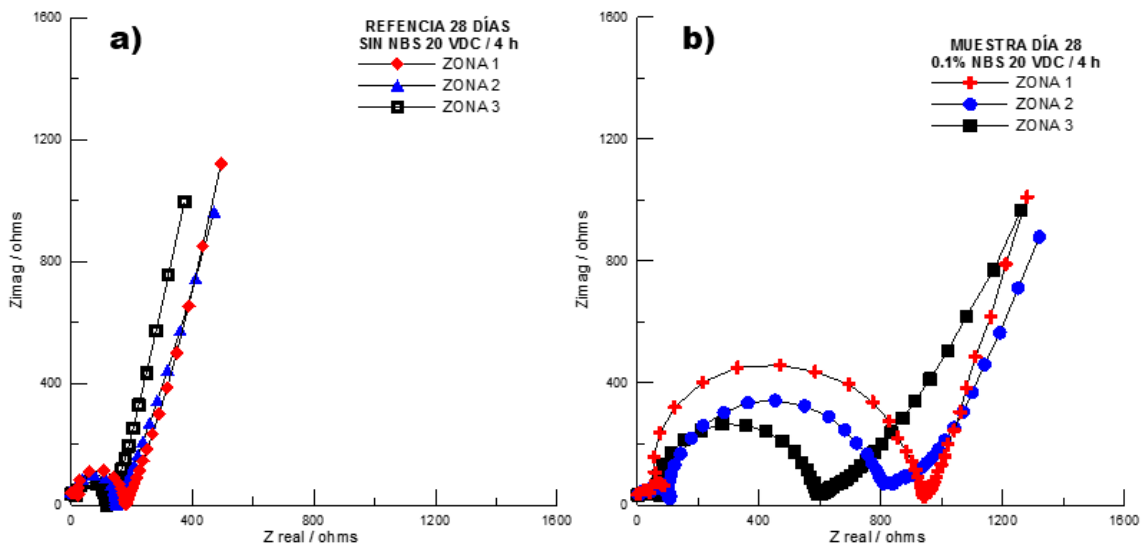


Figura 45. Diagramas de Nyquist DÍA 28. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.

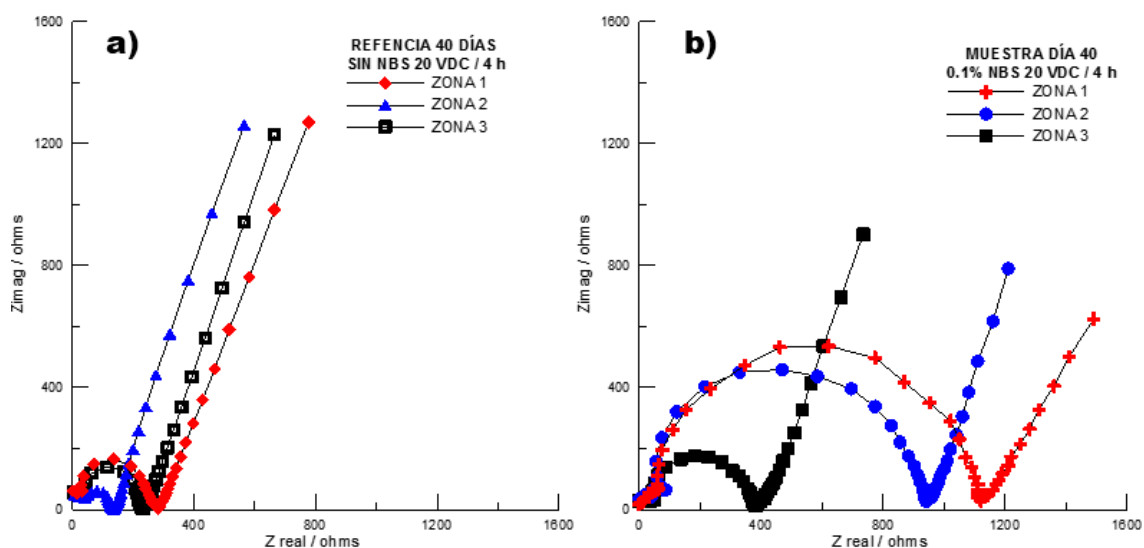


Figura 46. Diagramas de Nyquist DÍA 40. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.

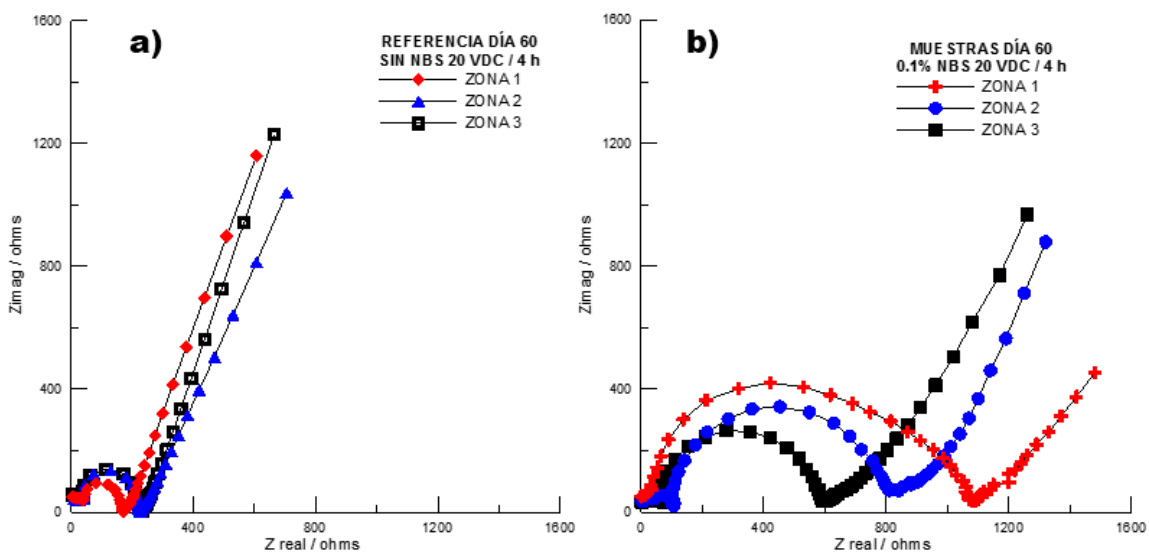


Figura 47. Diagramas de Nyquist DÍA 60. a) Referencia vs b) Tratadas con NBS.

Los resultados también pueden interpretarse mediante los diagramas de Bode (Véase figura 48), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el ángulo de fase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$).

En estos diagramas es posible detectar las regiones dominadas por elementos resistivos, observándose en la muestra tratada a 60 días (MZ1-60 DÍAS 0.1% NBS) que la amplitud del ángulo de fase, a frecuencias intermedias, incrementa, indicando con ello una densificación de la MC, producto de la reacción química de la NBS con el Ca(OH)_2 , creando el efecto barrera; sin embargo, ésta no se observa así en la muestra de referencia (RZ1-DIA 60 SIN NBS), después de aplicado el campo eléctrico, donde las muestras de referencia que no fueron tratadas con nanopartículas todavía permiten el paso de iones.

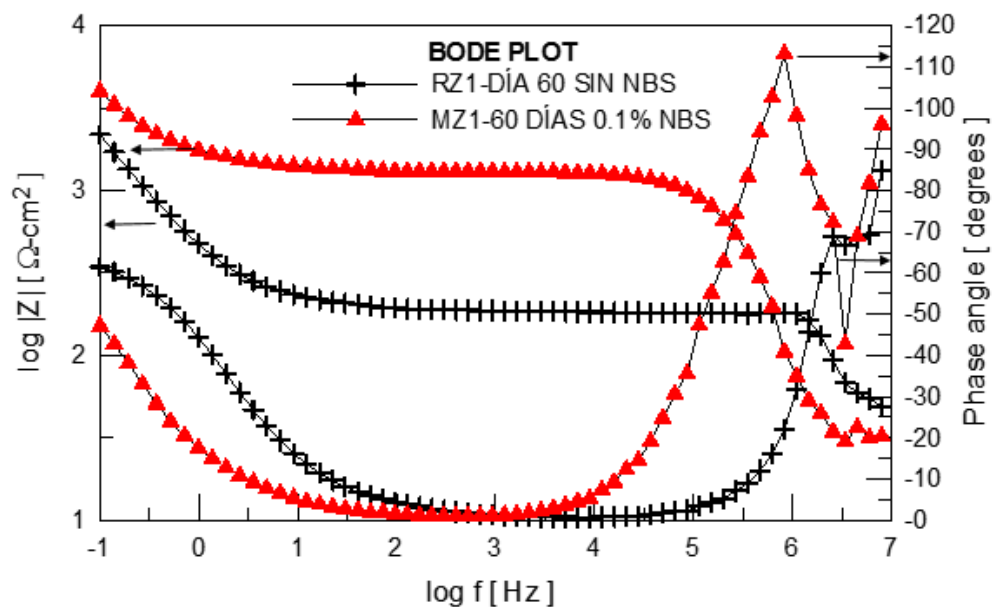


Figura 48. Diagrama de BODE Día 60. Referencia vs Tratadas con NBS.

Los espectros observados por EIS fueron analizados únicamente en la zona dieléctrica (Véase figura 15), en donde se utilizó un ajuste de los datos experimentales, con ayuda del software comercial Zsim® de Princeton Applied Research. En la figura 49 se muestra un ejemplo de un ajuste empleando el software comercial.

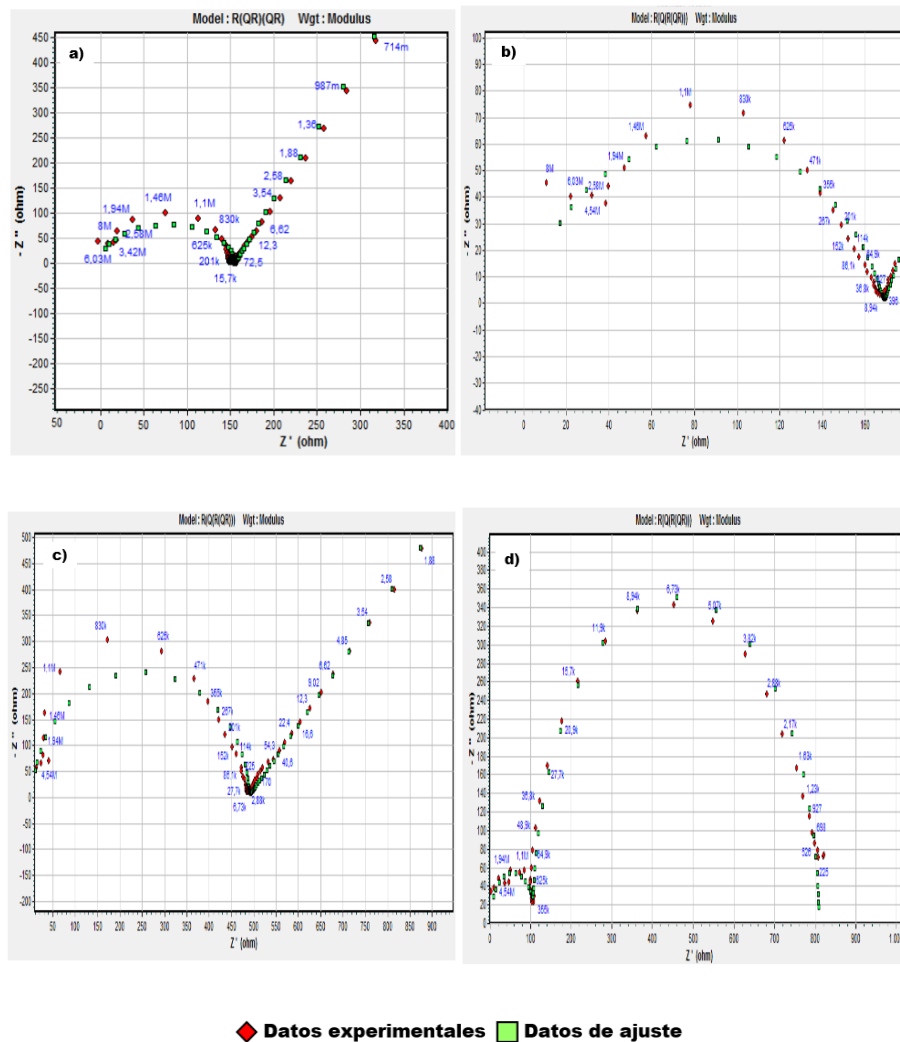


Figura 49. Ajuste de datos experimentales mediante un software comercial para Zona 1. a) Referencias y b) Tratadas con NBS.

Los parámetros del modelo que produce el mejor ajuste de los datos experimentales, donde se obtiene una buena concordancia razonable entre las respuestas de frecuencia de ajuste y experimentales, se pueden asociar a circuitos eléctricos equivalentes.

Para el caso de la muestra de referencia que fue sometida solamente al campo eléctrico; es decir, sin la solución con nanopartículas, esto corresponde a un circuito eléctrico como el mostrado en la figura 50. Este circuito está constituido de un resistor R_{ct} conectado en paralelo con un elemento de fase constante CPE (Q), que se relaciona a las características de los poros, estos elementos conectado en serie con una resistencia del medio.

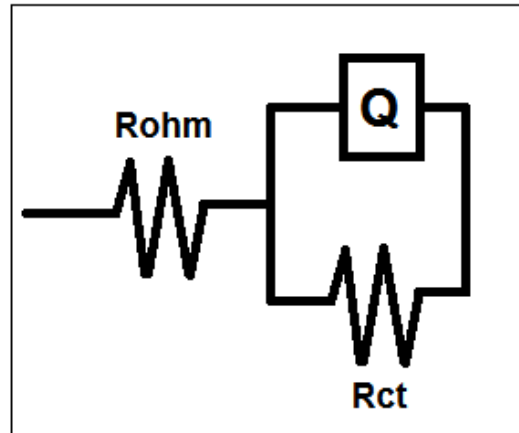


Figura 50. Circuito correspondiente a las muestras de referencia.

En la bibliografía se menciona que, en altas frecuencias, el elemento de fase constante (Q) aparece en cortocircuito; es decir, conduce libremente, obteniéndose sólo la contribución de la R_{ohm} de la solución (resistencia a la solución); pero como en este experimento el arreglo de tres electrodos (Véase figura 28) no se utilizó una solución, este valor se descarta. Así es como se midió la resistividad de los especímenes: a frecuencias bajas el capacitor actúa como si estuviera abierto y se obtuvo R_{ct} .

Como se observa en las gráficas de Nyquist, el valor de R_{ct} para las muestras de referencia, es decir la máxima circunferencia del semicírculo (hacia el eje de la impedancia real), prácticamente no presenta cambios sustanciales a lo largo del tiempo de estudio. Se asocia este fenómeno a que los morteros que no tienen nanopartículas presentan poca resistencia al paso de iones.

Lo anterior también puede asociarse con el cálculo de la capacitancia; es decir, la máxima altura en los diagramas de Nyquist (hacia el eje de la impedancia imaginaria), donde los valores (Véase tabla 8) pueden ser obtenidos utilizando la siguiente formula:

$$C = (Q \cdot W_{\max})^{1-n}$$

Ecuación 3

Donde:

C= Capacitancia

Q= Elemento de fase constante

W_{\max} = Frecuencia máxima omega

n= 0.75 a 1

Tabla 8. Tabla de capacitancias para las muestras referencia vs las tratadas

zona 1	20 VDC x 4h			
	Referencia Sin NBS		Muestra 0.1 % NBS	
	Capacitancia, μf	Resistencia, ohms	Capacitancia, nf	Resistencia, ohms
Día 18	19.52	191.2	1.10	168.9
Día 21	21.63	177.3	0.50	483.4
Día 28	31.32	183.1	0.62	904.8
Día 40	28.87	154.3	3.43	1179
Día 60	25.13	180.4	0.50	1178

En la tabla 8 se puede observar que las capacitancias promedio para las muestras de referencia, sólo las que fueron tratadas con un voltaje eléctrico sin nanopartículas, ronda los valores de 25 microfaradios, mientras que en las muestras que fueron sometidas al mismo campo eléctrico, pero esta vez con la solución de NBS, la capacitancia tiende a los valores de nanofaradios, en un promedio de 1.23 nf.

Esta disminución en la capacitancia para las muestras tratadas con NBS indica que los materiales tienden a ser mucho más resistivos, atribuyendo esto a que las NBS ocupan espacios en la MC, pudiendo estar reaccionando químicamente con el CH para precipitar en geles insolubles que densifican la MC.

El modelo que mejor se adapta a los datos experimentales se muestra en la figura 51, pero con el reemplazo del capacitor de placas planas y paralelas por dos elementos de fase constante, que ajustan mejor los resultados en este tipo de sistemas electroquímicos.

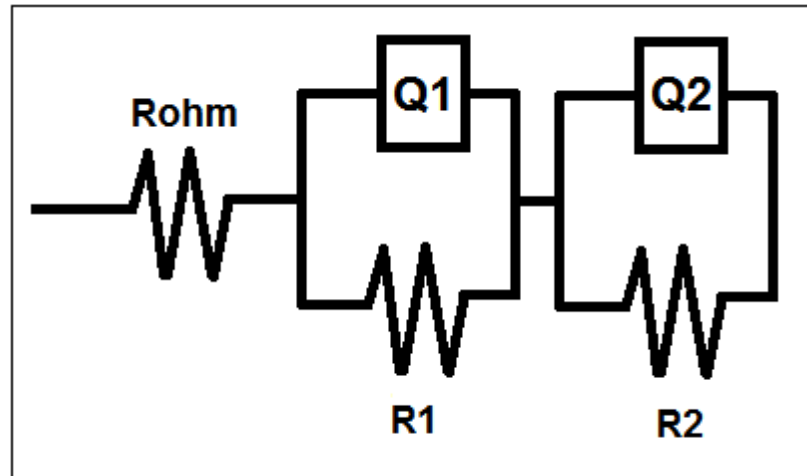


Figura 51. Circuito eléctrico equivalente para la muestra con NBS.

El circuito eléctrico pudiera relacionarse con los efectos en los cambios microestructurales de la siguiente manera:

En las muestras tratadas con nanopartículas, las NBS se depositan en la MC, principalmente en la solución de poro, viéndose reflejada en la aparición del primer elemento de fase constante Q1 y conforme pasan los días (a partir del día 28), reaccionan químicamente con el CH y empieza la subsecuente transformación a geles insolubles, densificando la MC, reflejándose esto en la aparición del segundo elemento de fase constante Q₂.

Con base en lo mencionado anteriormente, se propone el siguiente esquema del circuito equivalente, obtenido para los datos de impedancia de los morteros tratados con NBS después de los 28 días; es decir, cuando las nanopartículas empiezan a reflejar sus efectos en la microestructura. (Véase figura 52)

En la figura 52 se puede observar que una vez que las NBS empiezan a ocupar espacio en los poros capilares, los diagramas de EIS reflejan un inductor a altas frecuencias en los especímenes, a partir de los 28 días de tratamiento. (Véase figuras 45b; 46b; 47b), presentándose Q_1 y R_2 y asociándose estas respuestas al efecto barrera. Al pasar el tiempo en el proceso de hidratación, se presenta un crecimiento de los cristales formados por las NBS con el CH, reduciendo la porosidad y, por ende, una densificación de la MC, presentándose Q_2 y R_3 . Asociando estas respuestas a la resistencia del material, es decir se hacen más resistivos al paso de iones.

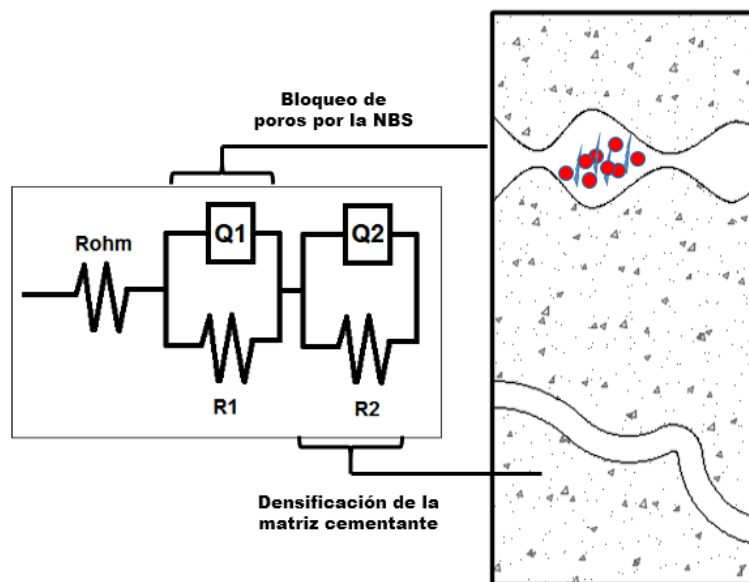


Figura 52. Esquema de circuito eléctrico y su correspondencia con los cambios microestructurales en los especímenes tratados con NBS.

4.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva de electrones

En la figura 53 es posible observar la microestructura de un espécimen antes de someterlo al campo eléctrico y a la solución con nanopartículas. La MC es típica de morteros con relación a/c alta, como las fabricadas para este proyecto. Se pueden apreciar diferentes tipos de porosidad, desde huecos esféricos grandes (PHEG) hasta poros capilares grandes (PCG) (Véase figura 8 y tabla 3). (Young, 1997; Scrivener, 2004; Mehta 2006)

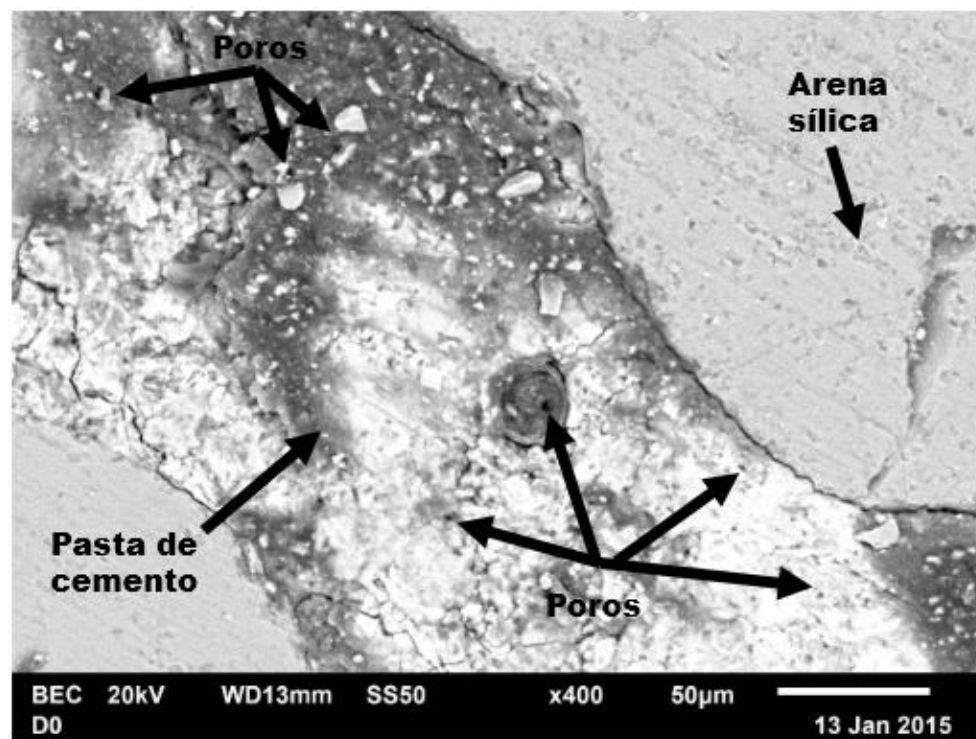


Figura 53. Imagen SEM D0. Mortero antes de someterlo a la aplicación con campo eléctrico y la solución con nanopartículas.

Conforme con la figura 22, la toma de muestras denominadas Día 1, que representan especímenes de referencia (es decir con la aplicación de 20 VDC por un lapso de 4 horas, sin solución con nanopartículas), y especímenes tratados con la solución con NBS bajo el mismo campo eléctrico y tiempo, en la figura 54 se pueden observar, las imágenes de SEM y notar que la microestructura de la izquierda (a) muestra de referencia vs (b) la imagen de la derecha, muestra tratada con NBS. Prácticamente son muy similares entre sí, presentando poros esféricos grandes, medianos y pequeños, como la muestra Día 0, previo al tratamiento electrocinético con nanopartículas, por lo que se podría decir que el voltaje y el tiempo en que se aplicó no causaron daños adversos a la microestructura.

Esto coincide con trabajos previos, donde se utilizó un voltaje para inyectar nanopartículas; indicando, además, que las NBS inyectadas aún no reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio para empezar a cerrar poros. (Cardenas, 2002; Cruz-Moreno, 2014; Fajardo, 2015)

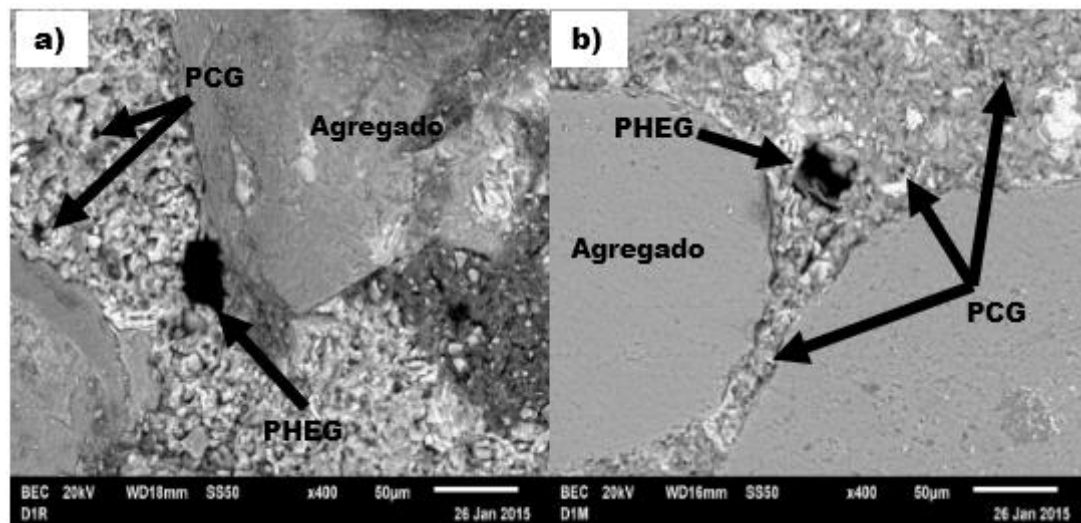


Figura 54. Imagen SEM D1. Morteros inmediatamente después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

En el mismo orden de ideas, se analizaron en SEM las muestras denominadas D14. En la figura 55 se pueden notar cambios en la microestructura. Los especímenes de referencia permanecen prácticamente similares al Día 0 y al Día 1, mientras que para la muestra tratada con NBS se puede observar una disminución en los poros, predominando la presencia de poros huecos esféricos medianos.

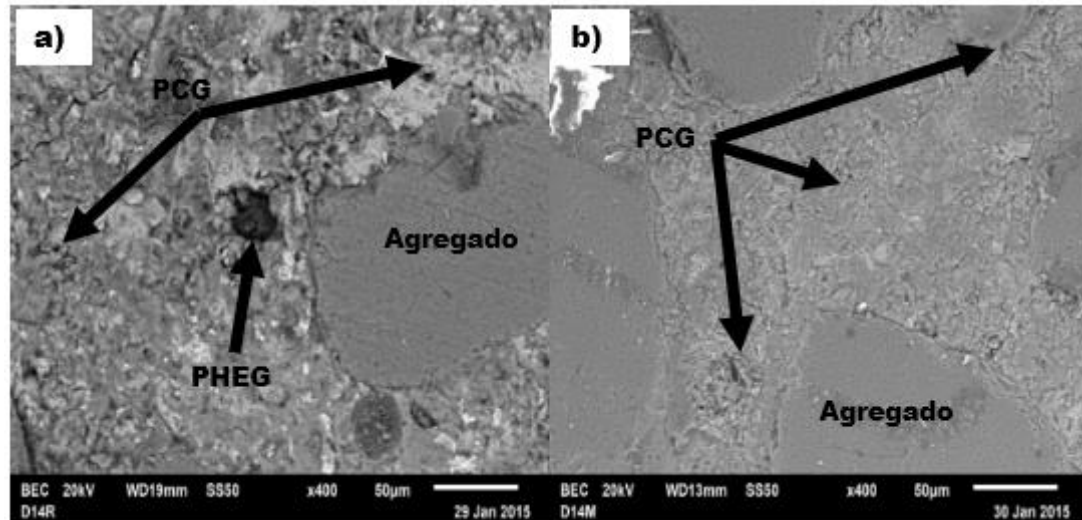


Figura 55. Imagen SEM D14. Morteros al día 14 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

Investigadores como Cárdenas, encontraron que su nanopartícula podía reaccionar químicamente con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para cristalizar en C-S-H en dos días (aunque esto lo hizo simulando la solución de poro y mezclando con las nanopartículas), mientras que Kupwade-Patil (Kupwade-Patil 2013) encontraba mejores resultados hasta después de los 50 días de haber sometido a un tratamiento electrocinético con nanopartículas.

En la figura 56, se pueden observar algunas formaciones o cristales encontrados en los especímenes tratados con NBS, respecto a la matriz cementante de referencia

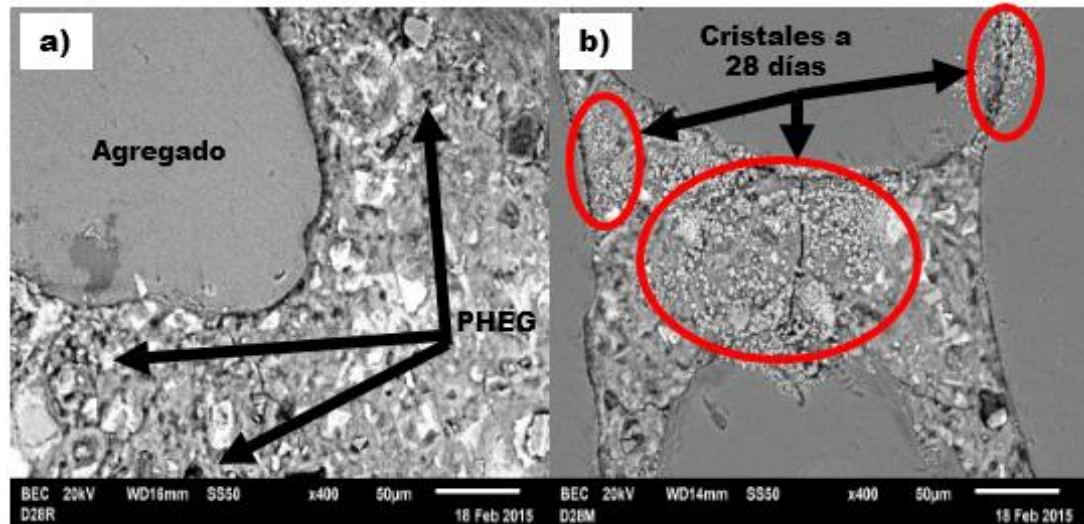


Figura 56. Imagen SEM D28. Morteros al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

En los cristales encontrados a los 28 días después del tratamiento electrocinético, se analizaron por EDS, para ver la composición química de éstos. En este sentido, investigadores como Cárdenas y Cols. (H. E. Cardenas 2002) analizaron el cristal formado por las nanopartículas y la solución de poro, encontrando que la reacción química producía cristales de C-S-H como la plombierita ($\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y la xonotlita ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$).

La presencia de cristales de C-S-H también fue analizada por Cruz-Moreno et al., (Cruz-Moreno, 2014) y Fajardo et al. (Fajardo, 2015).

En la figura 57b es posible observar imágenes de estos cristales a 2,500 aumentos y una comparación en la figura 57a de la misma magnitud de la muestra de referencia, donde no se observa la presencia de formación de nuevos cristales.

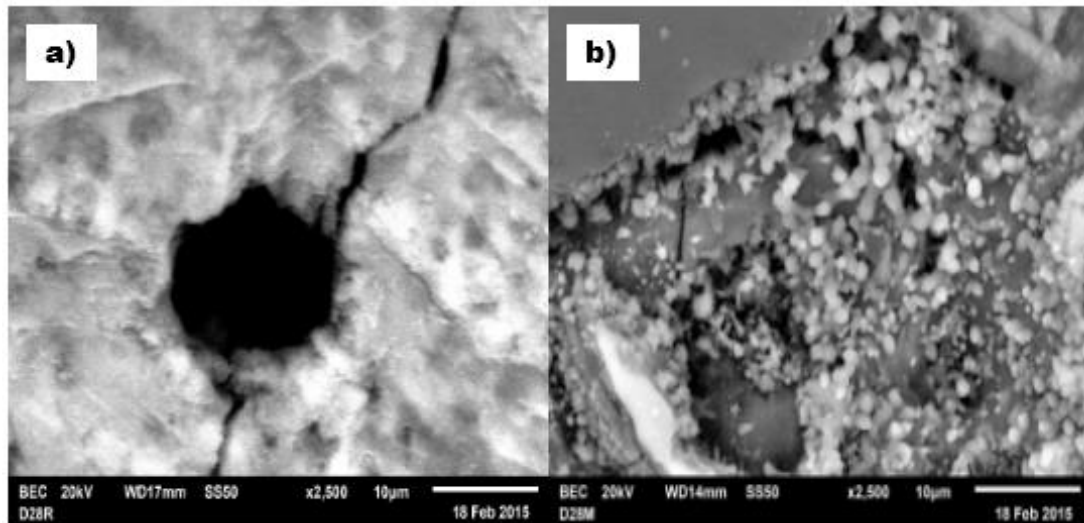


Figura 57. a) Referencia 28 días y b) Imágenes de cristales encontrados al día 28 después de la aplicación del campo eléctrico, en especímenes tratados con NBS.

Con la finalidad de descartar otro tipo de compuestos, como la portlandita y la etringita, se analizaron mediante análisis EDS los cristales encontrados en las muestras a 28 días después del tratamiento con NBS, donde el producto principal de hidratación resultó ser geles de C-S-H, donde es útil expresar su composición química en términos de relaciones atómicas de los elementos más importantes, principalmente Ca/Si. (Véase figura 58)

La relación Ca/Si promedio fue de 2.00, pudiendo concluir que las NBS reaccionaron químicamente con el Ca(OH)_2 disponible en la MC, formando cristales insolubles de C-S-H.

En este sentido, Richardson (Richardson, 1999; 2008) afirma que existen C-S-H con relaciones Ca/Si de 2 en matrices cementantes (sin nanopartículas), por lo que se puede inferir que este gel adicional, creado en la MC producto de la inyección de nanopartículas, crea un gel insoluble aproximadamente a los 28 días de inyección.

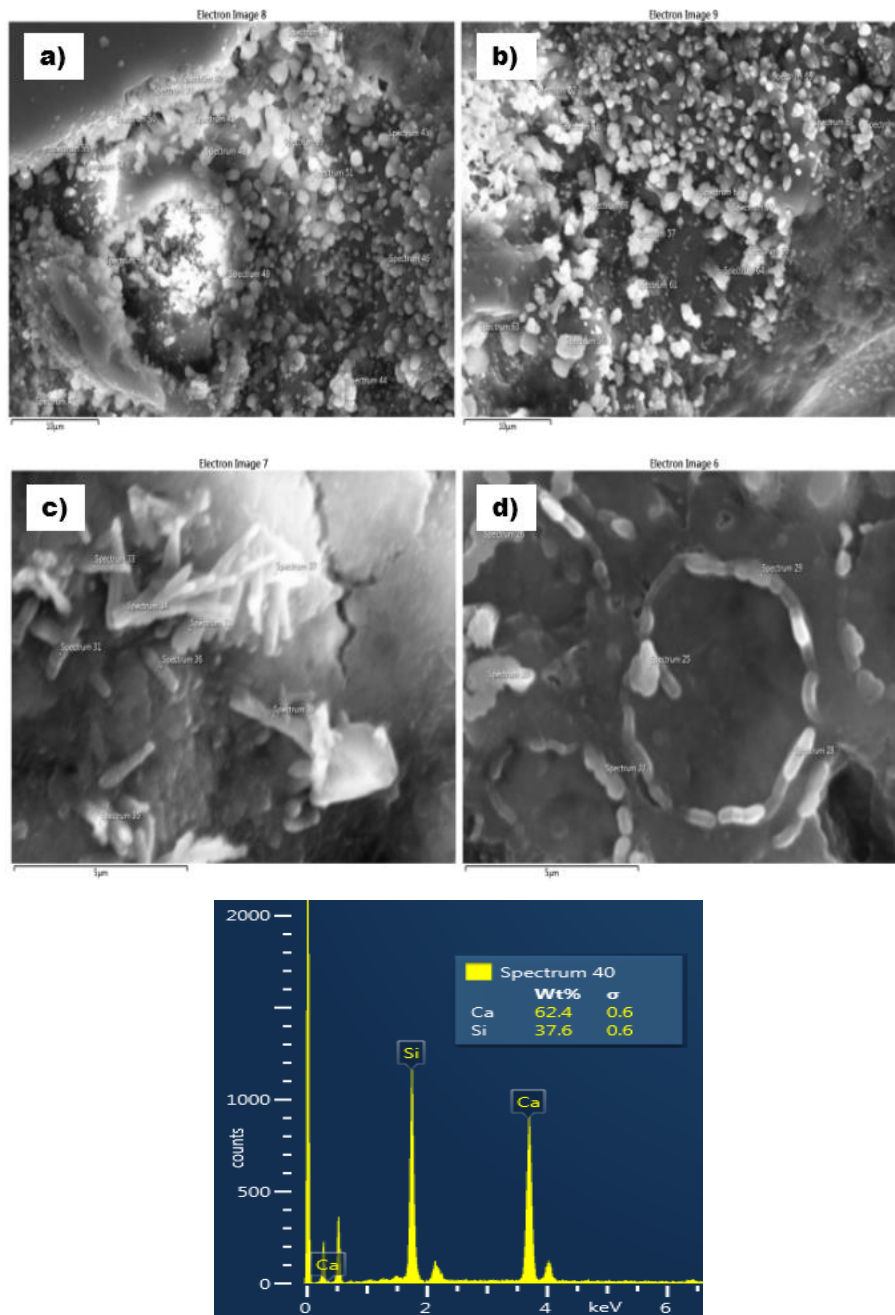


Figura 58. a), b), c) y d) Cristales encontrados a los 28 días en muestras tratadas con NBS. E) Análisis por espectroscopia dispersiva de electrones.

Finalmente, el monitoreo a 60 días del tratamiento, se puede ver en la figura 59, donde como se ha visto, las NBS reacciona químicamente dentro de la red de poros, formando cristales insolubles de C-S-H, promoviendo la reducción de poros y una densificación de la MC, con respecto a los especímenes de referencia.

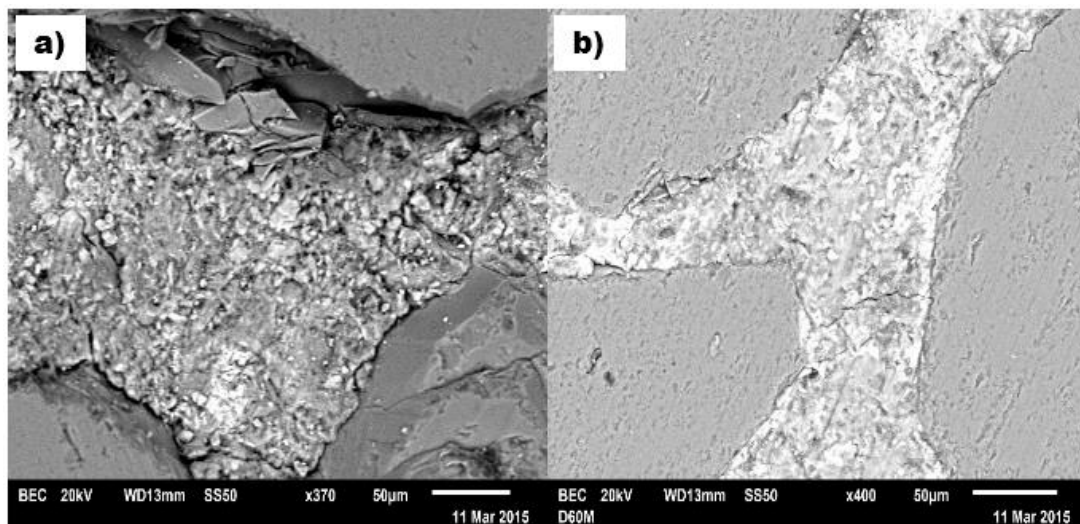


Figura 59. Imagen SEM D60. Morteros al día 60 después de la aplicación del campo eléctrico. a) referencia y b) tratado con NBS.

Conclusiones

Después de suponer que la adición de nanopartículas en estructuras ya existentes se prefiere para crear un efecto barrera ante el ataque de agentes agresivos y promover estructuras con mayor durabilidad, a continuación, se describen las conclusiones más relevantes a las que se llegó en este proyecto de investigación.

1. La inyección de nanopartículas dentro de la MC fue efectiva bajo el campo eléctrico utilizado de 20 VDC durante 4h, promoviendo la penetración de las NBS viéndose sus efectos benéficos dentro de las primeras dos zonas cercanas a la solución con nanopartículas; es decir, hasta 32 mm de profundidad.
2. La suspensión con un 0.1% de NBS produce un decremento en la porosidad de los morteros, a partir de los 28 días del tratamiento electrocinético, lo cual está íntimamente ligado con los valores de resistividad, duplicando este valor para la ZONA 2 y triplicándolo para la ZONA 1. Lo anterior corresponde a que las NBS provocan cambios microestructurales, bloqueando poros, encontrando así su efecto benéfico reflejado en la densificación de una MC porosa, siendo capaz de superar los umbrales de resistividad.
3. El efecto barrera creado por las NBS dentro de la solución de poros, es capaz de resistir medios agresivos, demostrado esto con una reducción de la penetración del CO₂ hasta de 96% y 94% para la ZONA 1 y ZONA 2, respectivamente, a los 45 días después de aplicado el tratamiento electrocinético con NBS. Lo anterior corresponde a que las nanopartículas modifican la tortuosidad del camino que debe recorrer el agente agresivo.

5. Las tasas de absorción capilar al agua evidencian que la muestra de referencia absorbió agua un 15% más rápido, durante las primeras 6 horas, con respecto a las muestras tratadas con nanopartículas. Se puede atribuir este fenómeno a que las NBS bloquean cierto tipo y tamaño de poro que ayuda a densificar la matriz cementante y con ello retarda la absorción capilar.
6. Mediante el análisis de porosimetría por fisisorción de nitrógeno, se evidencia una reducción en el volumen y diámetro de poro, por lo que se puede concluir que las NBS inyectadas hacia el interior de matrices cementantes promueven una reducción de poros a partir del Día 28 y alcanza su máximo aporte hasta el Día 60 después de aplicado el tratamiento electrocinético. Se puede asociar este fenómeno con la posible precipitación de las NBS dentro de la solución de poro y su subsecuente transformación a cristales insolubles que bloquean los poros.
7. La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica resultó ser una herramienta eficaz para evaluar el desempeño de las NBS incorporadas a la estructura porosa del concreto. Por lo que, mediante el análisis de los diagramas de NYQUIST permitió conocer el mecanismo de la evolución microestructural, pudiendo deducir que existe una reacción química de la NBS con el Ca(OH)_2 disponible en la solución del poro, contribuyendo a una reducción en la porosidad y la densificación de la MC, favoreciendo la formación del efecto barrera. Estos diagramas de impedancia se caracterizaron mediante un circuito eléctrico equivalente (CEE) en el que resultó un incremento de la magnitud del semicírculo y la disminución del valor de la capacitancia dieléctrica a medida que incrementó el tiempo de exposición en el medio acuoso, lo que indica una densificación de la MC.

8. Mediante el análisis de SEM se evidenciaron formaciones de nuevos cristales en la matriz cementante de los especímenes tratados, a los 28 días de aplicación del campo eléctrico. Los resultados de EDS a los cristales encontrados, resultaron ser geles de C-S-H, donde la relación Ca/Si promedio encontrada fue de 2.00. Se puede concluir que las NBS reaccionaron químicamente con el Ca(OH)_2 disponible en la matriz cementante, formando cristales insolubles de C-S-H.
9. El seguimiento de la evolución microestructural mediante SEM demuestra que las nanopartículas densifican la MC de los morteros tratados a partir de los 28 días y hasta los 60 días de aplicado el tratamiento electrocinético con NBS. Lo anterior se asocia a que no sólo se observan un bloqueo de poros capilares, sino también al crecimiento de cristales entre la pasta de cemento y el agregado.
10. Finalmente, es posible concluir que la evolución microestructural asociada por la inyección de nanopartículas base silicio, mediante un campo eléctrico de 20 VDC durante 4h, hacia el interior de matrices cementantes en estado endurecido, mejora el efecto barrera de los especímenes tratados, ante el paso de agentes agresivos. Con eso se abre la posibilidad de que, en un futuro muy próximo, sea una posible aplicación *in-situ* para la prevención del deterioro prematuro de las estructuras de concreto.

Comentarios adicionales:

Hoy en día la debida planificación de una estructura de concreto debe especificarse en términos de durabilidad y sustentabilidad. No sólo debería construirse o solicitarse un concreto, con base en su resistencia mecánica.

El reto actual para los ingenieros civiles, es crear nuevos y mejores materiales que sean capaces de resistir el período de vida para el cual fueron diseñados, sin necesidad de reparaciones o adecuaciones durante su servicio.

Los problemas por deterioro en las estructuras de concreto se deben principalmente a los mecanismos de difusión de diferentes especies agresivas presentes en el medio ambiente al que estarán expuestos dichos elementos, ocasionando un deterioro acelerado de las estructuras, haciendo que éstas estén sujetas a mantenimientos sistemáticos para repararlas y, en el peor de los casos, demolerlas totalmente para crear nuevos elementos.

Si bien, es cierto que técnicamente el costo del cemento no representa un costo significativo dentro del total del costo de la obra, en caso de que un elemento estructural llegue a fallar por causas de deterioro en el acero de refuerzo, los gastos generados por este tipo de fallas representan grandes costos para todos los involucrados.

Aunque actualmente la utilización de cementantes suplementarios debe ser considerada dentro el diseño de las mezclas de concreto, para favorecer concretos con mejores prestaciones, existe otra variante, y toda persona que haya estado alguna vez construyendo sabe que durante el proceso constructivo se presenta un sinfín de imprevistos que harán que el mejor proporcionamiento de un concreto sea fácilmente convertido en un concreto pobre.

Siempre, en todos los casos, será mejor prevenir que corregir en este sentido y; conociendo los altos costos que se destinan a reparar, rehabilitar y en su defecto demoler una estructura por un deterioro prematuro; es necesario destinar recursos económicos en las nuevas tecnologías, para proveer mejores estructuras de concreto.

En este contexto, y en lo que concierne a esta investigación, referente a la implementación de la nanotecnología en matrices cementantes, se sabe que hasta hace pocos años era casi improbable pensar añadir nanopartículas a una mezcla de concreto, hoy en día sintetizar nanopartículas es relativamente sencillo, y son grandes los beneficios que se pueden obtener.

Recomendaciones

Durante los trabajos realizados en el presente proyecto de investigación surgió una serie de interrogantes, por lo que se recomienda lo siguiente:

1. Mediante el mismo método de síntesis de las nanopartículas, el proceso sol-gel, modificar su tamaño y forma, y hacerla mover al interior de matrices cementantes similares a las de este proyecto, y evaluar su comportamiento, con la finalidad de buscar un tiempo de reacción más corto de ésta dentro de la MC.
2. Realizar una solución de poro sintético y mezclarlo con las nanopartículas y definir el mecanismo de reacción de las NBS mediante técnicas de caracterización como la espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Y analizar la solución inyectada mediante la misma técnica para conocer en mayor detalle, su estructura.
3. Inyectar las NBS a concretos con acero de refuerzo y evaluar su comportamiento ante el ataque de cloruros, sulfatos y CO₂.
4. Implementar una tecnología que sea capaz de aplicar un tratamiento electrocinético a estructuras reales de concreto reforzado.
5. Ampliar el intervalo de frecuencias utilizadas en la espectroscopia de impedancia electroquímica, sugiriendo intervalos de 15 MHz a 100 mHz y evaluar los diagramas de Nyquist y correlacionarlos con circuitos eléctricos equivalentes.

Bibliografía

1. ACI Committee Report 201.2R-08. "Guide to Durable Concrete." 2008.
2. Aggarwal, L. K., Thapliyal, P. C., & Karade, S. R. (2007). Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 76-80.
3. Aïtcin, Pierre Claude. (2007). "Ingeniería de los cementantes hidráulicos, Editado por el Cuerpo Académico de Tecnología del Concreto." pp. 4-6. San Nicolas de los Garza N.L. Mexico.
4. Al Hashem, A. (2011). Corrosion in the Gulf Cooperation Council (GCC) states: statistics and figures. *Proceedings of the Corrosion UAE*.
5. Al-Bahar, S. K., Salam, S. A., Husain, A. M., & Karam, H. J. (2003). Corrosion Protected Systems for Improving Concrete Performance in Arid Regions. In *Proceedings of the ACI-KC First International Conference, Kuwait.*, (pp. 22-31).
6. Alexander, M., & Thomas, M. (2015). Service life prediction and performance testing—Current developments and practical applications. *Cement and Concrete Research*, 78, 155-164.
7. Andersen, M., Molin, M., Koch, C., Bonke, S., Storgaard, K., Rasmussen, T. V., & Paustian, L. (2007). *NanoByg: A survey of nanoinnovation in Danish Construction*. Risoe National Laboratory, Technical University of Denmark, 2007: ISB 978-87-550-3589-8.
8. Andrade, C., D'Andrea, R., Castillo, A., & Castellote, M. (2009, June). The Use of Electrical Resistivity as NDT Method for the Specification of the durability of Reinforced Concrete. In *7th international symposium on non destructive testing in civil engineering (LCPC 2009), Nantes (Vol. 30)*.
9. Andrade, C. (2013). Especificaciones de cálculo de la vida útil y estado límite de corrosión. *Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción*, 3(2), 82-101.
10. Andrade, C., & d'Andrea, R. (2010, October). Electrical resistivity as microstructural parameter for the modelling of service life of reinforced concrete structures. In: *2nd International symposium on service life design for infrastructure. Delft, The Netherlands: RILEM Publications SARL* (pp. 379-88).

11. Andrade, C., d'Andrea, R., & Rebolledo, N. (2014). Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model. *Cement and Concrete Composites*, 47, 41-46.
12. Ariffin, N. F., Hussin, M. W., Sam, A. R. M., Bhutta, M. A. R., Khalid, N. H. A., & Mirza, J. (2015). Strength properties and molecular composition of epoxy-modified mortars. *Construction and Building Materials*, 94, 315-322.
13. Askeland, Donald R. (2004). "Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 4a. Edición." Thomson-Paraninfo.
14. ASTM-C-109. (2008). "Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)."
15. ASTM-C-150. (2007). "Type I or II, except Type III may be used for cold-weather construction. Provide natural color or white cement as required to produce mortar color indicated, 1."
16. ASTM-C-1585. (2004). "Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes. In American Society for Testing and Materials."
17. ASTM-C-187. (2010). "Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement."
18. ASTM-C-192. (2012). "Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory."
19. ASTM-C-305. (2006). "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency."
20. ASTM-C642. (2006). "Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete."
21. ASTM-C-778. (2006). "Standard Specification for standard sand."
22. Basheer, L., Kropp, J., & Cleland, D. J. (2001). Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and building materials*, 15(2), 93-103.
23. Bazant, Z. P. (1979). Physical model for steel corrosion in concrete sea structures—theory. *Journal of the Structural Division*, 105(6), 1137-1153.

-
24. Bentz, D. P., Ehlen, M. A., Ferraris, C. F., & Garboczi, E. J. (2001, September). Sorptivity-based service life predictions for concrete pavements. In *7th International Conference on Concrete Pavements, Orlando, FL*.
 25. Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Redaelli, E., & Polder, R. B. (2013). *Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair*. John Wiley & Sons.
 26. Bickley, J. A., Hooton, R. D., & Hover, K. C. (2006). Performance specifications for durable concrete. *Concrete international*, 28(9), 51-57.
 27. Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., & Ashley, C. S. (1982). Sol-gel transition in simple silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1), 47-64.
 28. Broomfield, J. P. (2004). Electrochemical Realkalisation of Steel Reinforced Concrete-A State of Art Report, Technical Notes N 9. *Corrosion Prevention Association (CPA)*.
 29. Buckley, M., & Greenblatt, M. (1994). *The sol-gel preparation of silica gels*: 71, (7)599-602.
 30. Buffenbarger, J.K. (1988). *Concrete Structures. Emphasis on Corrosion and Reaching Specified. Concrete Technology Update, Issue, No.1, July. Master Builders, Inc.*
 31. Cabeza, M., Merino, P., Miranda, A., Nóvoa, X. R., & Sanchez, I. (2002). Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, 32(6), 881-891.
 32. Callister, William D. Jr. (2001). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales Quinta Edición*. (pp. 2-6). 2001.
 33. Campillo, A. P. J. D. I., & Ayuela, A. (2005). Effects of nanosilica additions on cement pastes. Applications of nanotechnology in." *Thomas Telford; Londres*.
 34. Cardenas, H. E. (2002). *Investigation of reactive electrokinetic processes for permeability reduction in hardened cement paste* (Doctoral dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign).
 35. Cardenas, H. E., & Struble, L. J. (2006). Electrokinetic nanoparticle treatment of hardened cement paste for reduction of permeability. *Journal of materials in civil engineering*, 18(4), 554-560.

-
36. Cardenas, H., Kupwade-Patil, K., & Eklund, S. (2011). Corrosion mitigation in mature reinforced concrete using nanoscale pozzolan deposition. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(6): 752-760.
 37. Cardenas, H., Kupwade-Patil, K., & Eklund, S. (2010). Recovery from Sulfate Attack in Concrete via Electrokinetic Nanoparticle Treatment. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(7), 1103-1112.
 38. Cavalcanti, A. N. Cavalcanti, G. A. D. (2010). *Inspeção técnica do píer de atracação de Tambaú. Concreto y Construcción*: (57) 45-55.
 39. Cruz-Moreno, D.M.A., A. Cruz-López, G. Fajardo, P. Valdez. (2014). *Mejoramiento del efecto barrera en materiales endurecidos de cemento Portland mediante una aplicacion innovadora de nano-particulas de silicio. Tesis de Maestria, Facultad de Ingenieria Civil, UANL.*
 40. Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, 104(9), 3893-3946.
 41. de-Jong, K. P. (2009). *Synthesis of solid catalysts. John Wiley & Sons.*
 42. Desmettre, C., & Charron, J. P. (2013). Water permeability of reinforced concrete subjected to cyclic tensile loading. *ACI Materials Journal*, 110(1) 67–78.
 43. Dhir, R. K., Hewlett, P. C., & Chan, Y. N. (1987). Near-surface characteristics of concrete: assessment and development of in situ test methods. *Magazine of Concrete Research*, 39(141), 183-195.
 44. Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement and Concrete Composites*, 26(8), 919-933.
 45. Diaz, B., Freire, L., Merino, P., Novoa, X. R., & Pérez, M. C. (2008). Impedance spectroscopy study of saturated mortar samples. *Electrochimica acta*, 53(25), 7549-7555.
 46. Díaz, B., Nóvoa, X. R., & Pérez, M. C. (2006). Study of the chloride diffusion in mortar: a new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements. *Cement and Concrete Composites*, 28(3), 237-245.

-
47. Dolado, J. S., Campillo, I., Erkizia, E., Ibanez, J. A., Porro, A., Guerrero, A., & Goni, S. (2007). Effect of nanosilica additions on belite cement pastes held in sulfate solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(12), 3973-3976.
 48. Drexler, K. E. (1981). Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78(9), 5275-5278.
 49. Fajardo, G., Arquímedes Cruz-López, Dulce Cruz-Moreno, P. Valdez Gilberto Torres, Rodolfo Zanella. (2015). *Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improve of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials. Construction and Building Materials*, (76), 158-167.
 50. Farzadnia, N., Noorvand, H., Yasin, A. M., & Aziz, F. N. A. (2015). The effect of nano silica on short term drying shrinkage of POFA cement mortars. *Construction and Building Materials*, 95, 636-646.
 51. Feliu, V., González, J. A., Andrade, C., & Feliu, S. (1998). Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions. *Corrosion Science*, 40(6), 975-993.
 52. Feliu, V., González, J. A., Andrade, C., & Feliu, S. (1998). Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-geary equation to corrosion rate determinations. *Corrosion science*, 40(6), 995-1006..
 53. Fernández, Gutiérrez, C. (2011). *Transporte por electromigración de nanopartículas de sílice en probetas de mortero endurecido a edades tempranas. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León.*
 54. Feynman, R. (1960). *There´s plenty of room at the bottom (reprint from the speech given at the annual meeting of the West Coast of the American Physical Society. Eng Sci*, 1960: 23:22-36.
 55. Franca, C.B. (2011). *Avaliação de cloretos livres em concretos pelo método de aspersão de solução*. Brasil: Tesis de Maestría, Universidade Católica de Pernambuco, Recife.
 56. Giúdice, C. A., & Benítez, J. C. (2004). *Optimising the corrosion protective abilities of lamellar micaceous iron oxide containing primers. Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2007: 47(4), 226-232.

-
57. Gjrv, O.E. (2009). *Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments*. 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN: Taylor & Francis.
58. Gjrv, O.E. (2011). *Durability of concrete structures*. *Arab. J. Sci. Eng.* (36) 151-172.
59. Gundaker, E. F. (1996). Corrosion monitoring and protection for infrastructure projects. In *2nd Latin American Region Corrosion Congress, NACE*.
60. Gneyisi, E., & Mermerda, K. (2007). Comparative study on strength, sorptivity, and chloride ingress characteristics of air-cured and water-cured concretes modified with metakaolin. *Materials and structures*, 40(10), 1161-1171.
61. He, F., Shi, C., Yuan, Q., An, X., & Tong, B. (2011). Calculation of chloride concentration at color change boundary of AgNO₃ colorimetric measurement. *Cement and Concrete Research*, 41(11), 1095-1103.
62. Heikal, M., El Aleem, S. A., & Morsi, W. M. (2013). Characteristics of blended cements containing nano-silica. *HBRC Journal*, 9(3), 243-255.
63. Helene, P. (1933). *Contribuio ao estudo da corroso em armaduras de concreto armado*. Brasil: Escola Polcnica, Universidade de So Paulo.
64. Jain, J., & Neithalath, N. (2011). Electrical impedance analysis based quantification of microstructural changes in concretes due to non-steady state chloride migration. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1), 569-579.
65. Janz, M. (2000). *Moisture transport and fixation in porous materials at high moisture levels*. Lund Institute of Technology. Lund, Sweden, 2000: pp.13-19.
66. Keddm, M., Takenouti, H., Novoa, X. R., Andrade, C., & Alonso, C. (1997). Impedance measurements on cement paste. *Cement and concrete research*, 27(8), 1191-1201.
67. Kessler, R. J., Powers, R. G., & Lasa, I. R. (1997). *Cathodic protection using zinc sheet anodes and an ion conductive gel adhesive* (No. CONF-970332--). NACE International, Houston, TX (United States).

-
68. Khanzadi, Mostafa. Mohsen.Tadayon. Hamed.Sepehri, Mohammad, Sepehri.(2010). *Influence of Nano-Silica Particles on Mechanical Properties and Permeability of Concrete. 2th. International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, U.P.M, Ancona, Italy*, ISBN 978-1-4507-1490-7. (pp. 28-30).
69. Koleva, D. A., De Wit, J. H. W., Van Breugel, K., Veleva, L. P., Van Westing, E., Copuroglu, O., & Fraaij, A. L. A. (2008). Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structures. Part II: Pore network, electrical properties and electrochemical response. *Materials Characterization*, 59(6), 801-815.
70. Kupwade-Patil, K., & Cardenas, H. E. (2013). Electrokinetic nanoparticle treatment for corrosion remediation on simulated reinforced bridge deck. *Journal of nanoparticle research*, 15(9), 1-16.
71. Li, S. P., Lew, W. S., Xu, Y. B., Hirohata, A., Samad, A., Baker, F., & Bland, J. A. C. (2000). Magnetic nanoscale dots on colloid crystal surfaces. *Applied Physics Letters*, 76(6), 748-750.
72. Li, Z.J. (2011) *Advanced Concrete Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons.
73. Lin, D. F., Lin, K. L., Chang, W. C., Luo, H. L., & Cai, M. Q. (2008). Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar. *Waste Management*, 28(6), 1081-1087.
74. Liu, Z., & Beaudoin, J. J. (1999). An assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques. *Cement and concrete research*, 29(7), 1085-1090.
75. Lizarazo-Marriaga, J., Higuera, C., & Claisse, P. (2014). Measuring the effect of the ITZ on the transport related properties of mortar using electrochemical impedance. *Construction and Building Materials*, 52, 9-16.
76. Lübeck, A., Gastaldini, A. L. G., Barin, D. S., & Siqueira, H. C. (2012). Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, 34(3), 392-399.
77. Martín-Gago, J. A., & Serena, P. A. (2009). De la Nanociencia a la Nanotecnología: en las fronteras de la Física del Estado Sólido. *Revista Española de Física*, 23(4), 3-9.
-

-
78. Martín-Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.
79. Mehta, P.K. P.J.M. Monteiro, (2006). *Concrete: Microstructure, Properties and Materials 3rd. Ed.* New York: McGraw-Hill.
80. Morris, W., Vico, A., Vazquez, M. and De Sánchez, S.R. (2008). *Corros. Sci*, 44, p.81.
81. Najjigivi, A., Khaloo, A., & Rashid, S. A. (2013). Investigating the effects of using different types of SiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. *Composites Part B: Engineering*, 54, 52-58..
82. Němeček, J., & Xi, Y. (2015). Electrochemical Injection of Nanoparticles into Existing Reinforced Concrete Structures. In *Nanotechnology in Construction*(pp. 213-218). Springer International Publishing.
83. Nguyen, V. H., Nedjar, B., & Torrenti, J. M. (2007). Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete: Part II: Modelling. *Nuclear Engineering and Design*, 237(20), 2090-2097.
84. Nili, M., & Ehsani, A. (2015). Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Materials & Design*, 75, 174-183.
85. NMX-C-122-ONNCCE. (2004). *Industria de la construcción – Agua para concreto – Especificaciones*.
86. NMX-C-414-ONNCCE. (2004). *Industria de la Construcción - Cementos Hidraulicos - Especificaciones y metodos de prueba*.
87. Oladis, T. Rincón. Aleida R. Carruyo, Carmen Andrade, Paulo R. L. Helene, Isabel Díaz. (1997). *MANUAL DE INSPECCIÓN, EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICO DE CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO*. España: ISBN 980-296-541-3.
88. Ortega, J. M., Sánchez, I., & Climent, M. A. (2015). Impedance spectroscopy study of the effect of environmental conditions in the microstructure development of OPC and slag cement mortars. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 15(2), 569-583.
89. Page, C. L. (1988). *Corrosion and its control in reinforcent concrete. The sixth Sir F. Lea Memorial Lecture, 26th Annual Convention of the institute of Concrete Technology, Bosworth (UK)*, (pp. 6-8).
-

-
90. Park, S. K., Do Kim, K., & Kim, H. T. (2002). Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 197(1), 7-17.
 91. Pedersen, J., Macphee, D. E., & Chandler, H. W. (1998). Cold isostatic pressing of cement pastes to produce pore reduced cement (PRC). *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14), 2089-2093.
 92. PEREIRA, L., & CINCOTO, M. (2001). Determinação de cloretos em concreto de cimentos Portland: influência do tipo de cimento. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*.
 93. Perez, T. (2002) . *Aplicacion de la Técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del Acero de Refuerzo Embebido en el concreto. Programa de Corrosión del Golfo de México. Universidad Autónoma de Campeche*.
 94. Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., & Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539-545.
 95. Rahman, M. K., Al-Kutti, W. A., Shazali, M. A., & Baluch, M. H. (2012). Simulation of chloride migration in compression-induced damage in concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(7), 789-796.
 96. Rao, C. N. R., Müller, A., & Cheetham, A. K. (Eds.). (2006). *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications* (Vol. 1). John Wiley & Sons.
 97. Richardson, I. G. (2008). The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 137-158.
 98. Richardson, I. G. (1999). The nature of CSH in hardened cements. *cement and concrete research*, 29(8), 1131-1147.
 99. Romer, M. (2005). Comparative test—Part I—Comparative test of ‘penetrability’ methods. *Materials and structures*, 38(10), 895-906.
 100. Ruiz, L. A. J., Barrita, P. F. D. J. C., & Borges, P. C. (2011). Hydraulic diffusivity of different concrete mixtures based on sorptivity and moisture concentration profiles. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia*, 34(1).

101. Sahu, S., Badger, S., Thaulow, N., & Lee, R. J. (2004). Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy. *Cement and Concrete Composites*, 26(8), 987-992.
102. Said, A. M., Zeidan, M. S., Bassuoni, M. T., & Tian, Y. (2012). Properties of concrete incorporating nano-silica. *Construction and Building Materials*, 36, 838-844.
103. Sánchez, M., Alonso, M. C., & González, R. (2014). Preliminary attempt of hardened mortar sealing by colloidal nanosilica migration. *Construction and Building Materials*, 66, 306-312.
104. Sánchez, I., Nóvoa, X. R., de Vera, G., & Climent, M. A. (2008). Microstructural modifications in Portland cement concrete due to forced ionic migration tests. Study by impedance spectroscopy. *Cement and concrete research*, 38(7), 1015-1025.
105. Schmid, G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH.
106. Scrivener, K. L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26(8), 935-945.
107. Shih, J. Y., Chang, T. P., & Hsiao, T. C. (2006). Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Materials Science and Engineering: A*, 424(1), 266-274.
108. Singh, L. P., Karade, S. R., Bhattacharyya, S. K., Yousuf, M. M., & Ahalawat, S. (2013). Beneficial role of nanosilica in cement based materials—A review. *Construction and Building Materials*, 47, 1069-1077.
109. Sobolev, K., & Gutiérrez, M. F. (2005). How nanotechnology can change the concrete world. *American Ceramic Society Bulletin*, 84(10), 14.
110. Song, G. (2000). Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1723-1730.
111. Stutzman, P. (2004). Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. *Cement and Concrete Composites*, 26(8), 957-966.
112. Taniguchi, N. (1974). *On the basic concept of Nano-technology*. In: *Proceedings of International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II, vol 2. Japan Society of Precision Engineering*, 18-23.

-
113. Taus, V. L., Di Maio, A., & Traversa, L. (2003). Determinación de la absorción capilar en hormigones elaborados con agregados naturales y reciclados. *Publicación N°10. Ciencia y Tecnología del Hormigón-LEMIT*. ISSN, 0327-4845.
 114. TC116-PCD, R. I. L. E. M. (1999). Permeability of concrete as a criterion of its durability, C: Determination of the capillary absorption of water of hardened concrete. *Materials and Structures*, 32, 178-179.
 115. The European Cement Association, Cement Industry (2008). <http://www.cembureau.be/about-cement/cement-industry-aincharacteristics>.
 116. Tutti, K. (1982). *Corrosion of Steel in Concrete*. Swedish Cement and Concrete Research Institute. Vol. 4, pp. 7.
 117. Van Helden, A. K., Jansen, J. W., & Vrij, A. (1981). Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 81(2), 354-368.
 118. Wee, T. H., & Suryavanshi, A. K. (1999). Influence of aggregate fraction in the mix on the reliability of the rapid chloride permeability test. *Cement and Concrete Composites*, 21(1), 59-72.
 119. Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M., & Raguse, B. (2002). *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*. CRC Press.
 120. Young, J. F., Mindess, S., Robert J Gray, Arnon Bentur, (1997). *The Science and Technology of Civil Engineering Materials 1a*. Edición. Englewood. Cliffs. New Jersey.